

**STRUKTURUNTERSUCHUNGEN
AN MOLYBDÄNKATALYSATOREN MIT HILFE
DER ZEITAUFGELÖSTEN WINKELKORRELATION**

CLAUS VOGDT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554822_0062

*Strukturuntersuchungen an Molybdänkatalysatoren
mit Hilfe der zeitaufgelösten
Winkelkorrelation*

*Dissertation der Fakultät für Chemie und
Pharmazie der
Ludwig-Maximilians-Universität München*

von

Claus Vogdt

eingereicht am 22. Oktober 1986

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Knozinger

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Voitländer

Tag der mündlichen Prüfung: **26.02.87**

Inhaltsverzeichnis

	Seitenzahl
Zusammenfassung	1
1. Einleitung	3
2. Zielsetzung	6
3. Kurzer Abriß der Theorie der Kernquadrupolwechselwirkung und der γ_1 - γ_2 -Winkelkorrelation	8
3.1. Ungestörte Winkelkorrelation	8
3.2. Gestörte Winkelkorrelation	11
3.2.1. Theorie der Kernquadrupolwechselwirkung	11
3.2.1.1. Störung durch statische Feldgradienten	13
3.2.2.2. Schnelle Relaxation	15
4. Experimentelle Details	16
4.1. Isotope und Präparation der für die Winkelkorrelation erforderlichen Proben	16
4.1.1. Verwendung des ^{99}Tc als Sonde in der TDPAC-Spektroskopie	16
4.1.2. Bestrahlung der erforderlichen Quellen	18
4.1.3. Katalysatorpräparation	18
4.1.4. Herstellung der Vergleichssubstanzen	19
4.2. Apparative Details	20
4.2.1. Das Reaktionsgefäß für die in-situ Studien	20
4.2.2. Der Gaschromatograph	21
4.2.3. Das TDPAC-Spektrometer	22
4.2.3.1. Aufbau des Spektrometers	22
4.2.3.2. Das Prinzip der fast-slow Koinzidenz	22
4.3. Meßtechnik	25
4.4. Datenverarbeitung	25
5. Resultate	29
5.1. Oxidische Vorstufen des Katalysators	29
5.1.1. Modellsysteme	29
5.1.1.1. Kristallines APM	30

5.1.1.2.	Wässrige APM-Lösungen	31
5.1.1.3.	Thermische Zersetzung von APM	35
5.1.1.4.	MoO ₃	36
5.1.2.	Die Imprägnierung	38
5.1.2.1.	Die Porenfüll-Imprägnierung	38
5.1.2.2.	Gleichgewichtsadsorptionen	42
5.1.3.	Der getrocknete und calcinierte Mo12Al-Katalysator	47
5.1.3.1.	Trocknung bei 393 K	47
5.1.3.2.	Calcinierung bei 773 K	47
5.1.4.	Die Nachimprägnierung	48
5.1.4.1.	Nickel-promotierte Systeme	48
5.1.4.2.	Kalium-nachbehandelte Vorstufen	49
5.2.	Reduzierte und sulfidierte Systeme	50
5.2.1.	Modellsysteme	50
5.2.1.1.	MoS ₂ Einkristalldaten	50
5.2.1.2.	Polykristallines MoS ₂	51
5.2.1.3.	Hochdisperses MoS ₂ als Modell für den arbeitenden Katalysator	52
5.2.1.4.	Li _{1-x} (NH ₄) _{0.6} MoS ₂	56
5.2.2.	Der sulfidierte Katalysator	57
5.2.2.1.	Die Vorsulfidierung	57
5.2.2.2.	Wasserstoffbehandlung des vorsulfidierten Katalysators bei 623 K	58
5.2.2.3.	Vakuumbehandlung des vorsulfidierten Kata- lysatoren bei 773 K und anschließende Wasser- stoffbehandlung	60
5.3.	Katalytische Reaktionen	62
5.3.1.	Konversion von Thiophen mit Wasserstoff bei 623 K	62
5.3.2.	Umsetzung des vorsulfidierten Katalysators mit Gemisch Kohlenmonoxid/Wasserstoff bei 623 K	67

5.4. Beschreibung der Abbildungen	68
6. Diskussion	74
6.1. Oxidische Systeme	74
6.1.1. Modellsysteme	74
6.1.1.1. Das Verhalten wässriger Molybdatlösungen als Funktion des pH-Wertes	74
6.1.1.2. TDPAC-Daten wässriger Molybdatlösungen bei 77 K	76
6.1.1.3. Strahleninduzierte Defekte in MoO_3 und APM	78
6.2. Feuchte Katalysatorvorstufen	81
6.2.1. Verhalten von Adsorbens und Adsorbat bei der Imprägnierung	81
6.2.1.1. Eigenschaften des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägermaterials	81
6.2.1.2. Verhalten feuchter Katalysatorvorstufen bei der PF-Imprägnierung	83
6.2.1.3. Verhalten feuchter Katalysatorvorstufen bei der EA-Imprägnierung	89
6.2.2. Modellbetrachtungen	98
6.2.2.1. Modell für die feuchten oxidischen Katalysatorvorstufen	98
6.2.2.2. Adsorption durch elektrostatische Attraktion	99
6.3. Verhalten getrockneter und calcinierter oxidischer Molybdatkatalysatoren	103
6.3.1. Der bei 393 K getrocknete Katalysator bei einer Meßtemperatur von 77 K	103
6.3.2. Der bei 773 K calcinierte Mo_{12}Al -Katalysator	105
6.4. Verhalten nachimprägnierter oxidischer Mo_{12}Al -Katalysatoren	109
6.4.1. Der Ni-promotierte Mo_{12}Al -Katalysator	109
6.4.2. K-nachimprägnierte Mo_{12}Al -Katalysatoren	112
6.5. Sulfidische Systeme	116
6.5.1. Modellsysteme	116

6.5.1.1.	TDPAC-Daten eines MoS_2 -Einkristalls	116
6.5.1.2.	Verhalten des polykristallinen MoS_2	117
6.5.1.3.	Verhalten des hochdispersen MoS_2	118
6.5.1.4.	Die in-situ Präparation des H_xMoS_2 aus Ammoniumtetrathiomolybdat	121
6.5.1.4.a	Verhalten des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	121
6.5.1.4.b	Verhalten des $\alpha\text{-MoS}_3$	121
6.5.1.4.c	Verhalten des H_xMoS_2	122
6.5.1.5.	Verhalten des $\text{Li}_{1-x}(\text{NH}_3)_x\text{MoS}_2$	124
6.5.2.	Bei 623 K sulfidierte Katalysatorsysteme	125
6.5.3.	Katalytische Reaktionen	134
6.5.4.	Modell für den sulfidischen Katalysator	142
7.	Literaturverzeichnis	144
8.	Danksagung	163
9.	Anhang	164

Zusammenfassung

Das Verhalten von Molybdän-Entschwefelungskatalysatoren, getragen auf γ - Al_2O_3 , wurde während der gesamten Präparationsfolge und beim katalytischen Prozeß der Hydrodesulfurierung von Thiophen mit der zeitaufgelösten Winkelkorrelation von γ -Quanten untersucht. Die Meßsonde, angeregtes $^{99}\text{Tc}^*$, ein Tochterisotop des ^{99}Mo , das aus handelsüblichen Molybdänverbindungen durch Neutronenbestrahlung erzeugt wird, liefert unter allen Prozeßbedingungen im gesamten experimentell genützten Temperaturbereich Information über die Ladungsverteilung seiner Umgebung.

Die eingesetzten Imprägnierungslosungen des Ammoniumparamolybdats (=APM) zeigen konzentrations- und pH-abhängig Monomeren/Polymeren-Verhältnisse, wie sie bereits für Na_2MoO_4 -Lösungen berechnet worden sind /TYT 83/. Bei niedriger Konzentration und hohem pH-Wert findet man vornehmlich Formen mit sehr kleinem elektrischen Feldgradienten (=EFG), die isoliertem MoO_4^{2-} bzw. dessen protonierten Formen zugeordnet werden können. Bei wachsenden Konzentrationen und pH-Werten $\leq 7,0$ werden nahezu ausschließlich kondensierte Spezies mit endlichem EFG, vergleichbar dem APM, gefunden.

Dieselbe Zuordnung ist quantitativ auch nach der Imprägnierung des γ - Al_2O_3 -Trägermaterials möglich. Der Adsorptionsgrad ist bei allen untersuchten Beladungen meist größer als 90%. Die Adsorbate bestehen weitgehend aus polymolybdatar-tigen Formen. Die Adsorption ist größtenteils irreversibel; pH-abhängige Polymeren/Monomeren-Produkteinstellungen der Adsorbate, die offensichtlich nur in der Lösung möglich sind, werden bei der Porenfüllimprägnierung nicht gefunden.

Bei der Adsorption mit Lösungsmittelüberschuß beschränkt sich die Einstellung eines pH-abhängigen Produktverhältnisses auf locker gebundene Anteile des adsorbierten Polymolybdats.

Nach der Trocknung bei 393 K ähnelt das Material noch immer der feuchten Katalysatorvorstufe. Bei der Calcinierung bei 773 K verändert sich die Molybdänumgebung. Der Anteil an Oberflächenisopolymolybdaten beträgt zwischen 80 und 90%. MoO_3 kann nicht gefunden werden. Die Ausbildung dreidimen-

sionaler Inseln aus Oberflächenisopolymolybdaten auf dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger erscheint wahrscheinlich, eine ideale geometrische Monoschichtbedeckung ist hingegen ausgeschlossen.

Die Nachimprägnierung mit Ni-Lösung verändert die lokale Umgebung der ^{99}Tc -Sonden. Der Einsatz von K-Lösung führt entsprechend dem atomaren K:Mo-Verhältnis zur Dekondensation des Polymolybdatverbandes.

Zweistündige Reduktion und Sulfidierung mit einem $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Gemisch bei 623 K führen isolierte MoO_4 -Polyeder weitgehend in analoge MoS_4 -Einheiten über; aus kondensierten Oberflächenisopolymolybdaten entstehen hochreaktive sulfidische Formen mit beträchtlichen Mengen an Leerstellen, ggf. mit Molybdänatomen in verminderter Oxidationsstufe, die als potentielle Hydrogenolysezentren gelten. Hochdisperses MoS_2 ähnelt der vorsulfidierten Form des Katalysators am meisten. Anschließende Langzeitbehandlungen mit Wasserstoff erhöhen den Sulfidierungsgrad und führen zur Ausbildung MoS_2 -ähnlicher Formen.

Von den gewählten Modellsystemen für den sulfidierten Zustand, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $\alpha\text{-MoS}_3$ und den verschiedenen Formen des MoS_2 , zeigt nur das durch Wasserstoffreduktion aus $\alpha\text{-MoS}_3$ hervorgegangene " H_xMoS_2 " spektroskopisch nachweisbar die Aufnahme von Wasserstoff an. MoS_2 -Einkristalle ergeben spektroskopische Eigenschaften, die nicht in einfacher Form mit den für diese Verbindung vorgeschlagenen Strukturen in Einklang gebracht werden können.

Bei der katalytischen Reaktion von Thiophen mit Wasserstoff bei 623 K bilden sich spektroskopisch zwei Anteile heraus: der erste zeigt Kernquadrupolwechselwirkungsdaten, die denen des kristallinen MoS_2 ähnlich sind; der zweite Anteil zeigt dynamische Eigenschaften der ^{99}Tc -Sonden, die Taumbewegungen von Molekülen in Lösung weitgehend vergleichbar sind. Dieses besondere Verhalten tritt nur bei erhöhter Temperatur auf und verschwindet beim Abkühlen zugunsten einer statischen Wechselwirkung völlig. Dieser Anteil beinhaltet wahrscheinlich die Zentren der katalytischen Aktivität.

1.

Einleitung

Die Versorgung einer modernen Industriegesellschaft mit ausreichenden Mengen an Primärenergie zu erschwinglichen Kosten ist trotz des momentan niedrigen Erdölpreises auf dem Weltmarkt und der teilweisen Entkoppelung von Wirtschaftswachstum und Energieverbrauch für die Zukunft ein Ziel mit höchster Priorität. Vor dem Hintergrund technischer und politischer Risiken bei der Nutzung (Kernenergie) und Entwicklung (Sonnenenergie, Biogas) möglicher Alternativen werden fossile flüssige Brennstoffe wegen ihrer hohen Energiedichte und guten Speicherfähigkeit bei Verkehr, Industrie und in privaten Haushalten bis weit über die Jahrhundertwende hinaus eine entscheidende Rolle spielen. Sparsamer Verbrauch, Erforschung neuer Lagerstätten (z.B. "off-shore") und bessere Nutzung bestehender Vorräte (Kohleverflüssigung) können hoffentlich die Zeit bis zur Serienreife neuer Formen der Energiegewinnung (Kernfusion) überbrücken.

Das zur Verarbeitung kommende Rohmaterial (incl. ölhaltiger Schiefer und Teersand) enthält in ppm-Mengen Arsen, Eisen, Nickel und Vanadium als metallische, Schwefel und Stickstoff in Prozent-Mengen als nichtmetallische Verunreinigungen /THA 85/. Ihre Entfernung vor der Verbrennung ist aus technischen und ökologischen Gesichtspunkten (Stickoxid- und SO_2 -Emission) zwingend /MIK 83/. Die hierfür eingesetzten Katalysatoren sind in der Regel gemischte oxidisch/sulfidische Verbindungen der Elemente der VI. Nebengruppe (Cr, Mo, W) mit Beimengungen von Elementen der VIII. Nebengruppe (Fe, Co, Ni), entweder in Substanz oder auf oxidischen Trägern (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2). Die Polymorphie und der leichte Oxidationsstufenwechsel der Chromate, Molybdate und Wolframate machen sie sowohl bei reduktiven als auch oxidativen Prozessen einsetzbar. Der Teilbereich der Entschwefelung wurde sehr früh entwickelt, um beim katalytischen "Reformieren" die teuren Edelmetallkatalysatoren vor Deaktivierung durch Schwefel zu schützen: die politische Diskussion um Verringerung des S-Gehaltes in Heizölen und Dieselmotorkraftstoffen hat ihn neu belebt. Sulfidische Molybdänverbindungen kamen bevorzugt zum Einsatz, da einerseits von dem Festschmierstoff MoS_2 viele Untersuchungen bereits

vorlagen, andererseits Katalysatoren auf Molybdänbasis preiswert hergestellt werden können (Akzo, BASF, Exxon, Grace, Mobil, Shell). Die industrielle Entwicklung ist speziell auf hohe katalytische Aktivität und Selektivität ausgerichtet, die Aufklärung eines Struktur-Wirkungsmechanismus ist das Ziel der Hochschulforschung. Die weitgehend unzugänglichen Herstellerdaten von Industriekatalysatoren erfordern eine analoge labormäßige Präparation von Modellkatalysatoren. Viele Eigenschaften und Zusammenhänge konnten bereits geklärt werden /GRA 80, VRI 83, ZDR 82/; eine Reihe von Modellen für die Struktur und Wirkungsweise des arbeitenden Katalysators wurden vorgeschlagen /CHI 84, MAS 78, TOP 84/. Obwohl die neueren eingesetzten Untersuchungsmethoden (FT-IR=Fourier Transform IR /DAT 85/, EXAFS=Extended X-Ray Absorption Fine Structure /JOY 80, JOH 86, PET 80, LAG 84/, HREM=High Resolution Electron Microscopy /DEL 85/, ISLRS=In Situ Laser Raman Spectroscopy /SCH 83, SCH 84, MES=Mössbauer Emission Spectroscopy /WIV 81, WIV 84/, TPRE=Temperaturprogrammierte Reaktionen wie Sulfidierungen=TPS /ARN 85/, Reduktionen=TPR /THO 81/, Desorptionen=TPD /HOO 84/) einen sehr hohen technischen Standard erreicht haben, gelingt es fast nie, das potentiell katalytisch aktive Zentrum Mo während des gesamten Herstellungsprozesses des Katalysators, sowie während der katalytischen Reaktion zu beobachten. Kernspektroskopische Verfahren erscheinen hierfür besonders geeignet, wie Arbeiten mit MES zeigen /TOP 80, TOP 81, WIV 81/. Sie sind meistens jedoch beschränkt auf Informationen, die das Promotoratom Co liefert. NMR-Messungen an ^{95}Mo , ^{99}Mo existieren bislang bevorzugt in Lösungen /VOL 75/. Die gefundenen Linien sind jedoch auf Grund eines endlichen Kernquadrupolmomentes stark verbreitert, und deshalb sind Untersuchungen an Festkörpern extrem schwierig. Das endliche Kernquadrupolmoment eines weiteren Mo-Isotops, des ^{99}Mo , und der Übergang seines Tochterisotops, des angeregten $^{99}\text{Tc}^*$ in den Grundzustand über γ -Kaskaden, ermöglichen die Anwendung eines weiteren kernspektroskopischen Verfahrens, der zeit aufgelösten Winkelkorrelation von γ -Quanten. Diese hyperfeinspektroskopische Methode basiert auf der Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes mit einem strukturempfindlichen

elektrischen Feldgradienten (=EFG, hervorgerufen durch alle Ladungen um die Kernsonde). Es sind Untersuchungen in jedem Aggregatzustand und einem experimentell bearbeiteten Temperaturbereich zwischen 10 und 1300 K möglich. Der EFG liefert detaillierte mikroskopische Informationen über die Ladungsverteilung seiner Umgebung. Diese vielversprechenden Eigenschaften führten zu einem Eignungstest der Meßmethode in der Katalyseforschung /VOG 82/ und waren nach Bestehen dieser "Feuertaufe" die Motivation für die vorliegende Arbeit.

2.

Zielsetzung

Die Einführung dieser hyperfeinspektroskopischen Methode der TDPAC (=Time Differential Perturbed Angular Correlation) in das neue Arbeitsfeld der Katalyseforschung erforderte ein sehr breit angelegtes Meßprogramm. Da theoretische Voraussetzungen über Feldgradienten selbst bei einfachen Verbindungen nahezu unmöglich sind, müssen neben den Messungen der Katalysatoren in den einzelnen Präparationsstufen Modellsysteme bekannter Struktur untersucht werden, um einen Vergleich zu ermöglichen. Referenzdaten stehen dabei nur in sehr beschränktem Umfang zur Verfügung /LER 83, BUT 83, VOG 82, VOG 84, VOG 86/.

Imprägnierungslösungen bildeten den Ausgangspunkt der Untersuchungen /LER 83/, da dort Zuordnungen einzelner Feldgradienten zu definierten Strukturen wie isolierten und vernetzten Polyedern quantitativ leicht möglich sind, wie Vergleiche mit berechneten Existenzkurven für diese Molybdatformen zeigen /TYT 83/.

Da die Wechselwirkungen des Kernquadrupolmomentes mit dem EFG nur eine sehr kurze Reichweite besitzen, können selektiv Veränderungen der nächsten Umgebung um die Sondenatome festgestellt werden. Daher ist auch eine Untersuchung von Oberflächenadsorbaten getragener Katalysatoren möglich. Die auf dem Träger gebildeten Strukturen können ohne Einschränkung mit kristallinen Modellschubstanzen bzw. gefrorenen Lösungen verglichen werden. Es bestehen außerdem keine Einschränkungen der Anwendbarkeit der Winkelkorrelationsspektroskopie auf bestimmte Temperatur- und Konzentrationsbereiche; chemische Nacheffekte durch die Kernumwandlung werden bei den untersuchten Oxiden und Sulfiden nicht beobachtet.

Ein Problem stellen die Schädigungen dar, die bei der Neutronenbestrahlung verursacht werden. Korrelierter Strahlenschaden durch thermische Neutronen bei der Kernreaktion tritt nicht auf, da für die unterschiedlichen Verbindungen verschiedene Feldgradienten nachgewiesen werden können. Unkorrelierter Strahlenschaden, der durch schnelle Neutronen ohne Kernreaktion verursacht wird, tritt bei oxidischen Verbindungen auf. Er ist jedoch in kristallinem Material durch thermische Behandlung (z.B. Sublimation von MoO_3) bzw.

Auflösen und Ausfällen (APM=Ammoniumparamolybdat) weitgehend zu beseitigen. In vielen Fällen liefern Folgen dieser Art von Schädigungen (z.B. Blaufärbung der Imprägnierungslösungen) sogar nützliche zusätzliche Information über die Eigenschaften der Oberflächenadsorbate.

Zur Interpretation der Meßdaten wird ein Vergleich mit Modellsubstanzen bekannter Struktur durchgeführt. Eine Auswahl für die Katalyse relevanter Verbindungen (MoO_3 , MoO_2 , APM, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ für die oxidischen Katalysatoren, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $\alpha\text{-MoS}_3$ und verschiedene Formen des MoS_2 für den sulfidischen) wurde zu diesem Zweck herangezogen /BUT 83, VOG 82, VOG 86/.

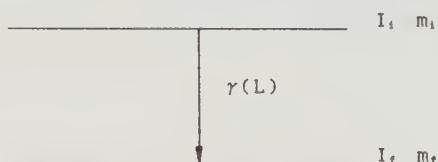
Bei den katalytischen Reaktionen wurden spektroskopische Messungen mit einer gleichzeitigen Produktanalyse des Gasgemisches bei der Hydrodesulfurierung (=HDS) von Thiophen mit Wasserstoff verknüpft. Diese Konversion gilt als Modellreaktion des katalytischen Entschwefelungsprozesses von Organo-schwefelverbindungen /GEN 83, NAG 83/. Das Ziel war der spektroskopische Nachweis von Molybdänatomen, die das katalytisch aktive Zentrum darstellen.

3. Kurzer Abriß der Theorie der Kernquadrupolwechselwirkung und der γ_1 - γ_2 -Winkelkorrelation

3.1. Ungestörte Winkelkorrelation

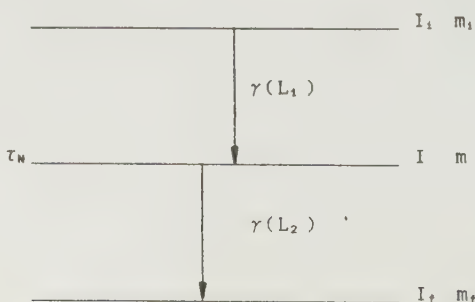
Eine Behandlung der Theorie der Winkelkorrelation muß sich auf das für diese Arbeit erforderliche Ausmaß beschränken; eine ausführliche Behandlung findet sich in der Literatur /FRA 64, FRA 65, RIN 79, STE 75/. Ein angeregter Kern mit der Kernspinquantenzahl I_i und magnetischen Quantenzahl m_i zerfällt z.B. unter Aussendung von γ -Quanten mit der Multipolarität L nach dem Endzustand I_f, m_f . Besitzt der zerfallende Kern einen Kernspin $I \neq 0$, ist die Emissionswahrscheinlichkeit nach den Richtungen des Raumes anisotrop. Auf Grund der Drehimpulserhaltungsregeln der Quantenmechanik wird die Zerfallswahrscheinlichkeit eine Funktion des Winkels zwischen Kernspin- und Abstrahlungsrichtung.

Schema:



Dieselben Überlegungen gelten für eine γ_1 - γ_2 -Kaskade mit der Lebensdauer τ_n des Zwischenzustandes.

Schema:



Bezeichnet man nun $\vec{k}_1$ und $\vec{k}_2$ als die Abstrahlrichtungen, unter denen der Zerfall beobachtet wird, existiert eine Winkelkorrelation für die Emissionswahrscheinlichkeit:

$$W = W(\theta) = W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \quad (1)$$

Diese Winkelkorrelation besteht jedoch nur für den Fall, daß beide beobachteten Zerfälle von demselben Kern herrühren. Für Pulverproben, bei denen keine Vorzugsrichtung der Kernspinachse gegeben ist, besitzt die Korrelationsfunktion folgende analytische Form (Summation erfolgt nur über geradzählige k , da es sich um elektromagnetische Wechselwirkungen handelt und keine Zirkularpolarisation gemessen wird):

$$W(\theta) = 1 + \sum_{k=2}^{k_{\max}} A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad (2)$$

P_k gibt dabei das k -te Legendre Polynom wieder und zeigt die Winkelabhängigkeit von W auf, dabei gilt:

$$P_2(\cos\theta) = 1/2 (3\cos^2\theta - 1) \quad (3)$$

$$P_4(\cos\theta) = 1/8 (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \quad (4)$$

A_{kk} sind die Strahlungsparameter. Es handelt sich um reelle Zahlen, die auf $A_{00} = 1$ normiert sind. A_{kk} ist ein Produkt mit $A_{kk} = A_k(1)A_k(2)$ (5)

$A_k(1)$ hängt von I_1, I und der Multipolarität L_1 des ersten γ -Quants ab. Analoges gilt für I_1, I und L_2 des zweiten Übergangs.

$$A_k(1) = F_k(L_1 L_1 I_1 I)$$

$$= (-1)^{I_1 + I - 1} \frac{1}{(2L_1 + 1)(2I + 1)} \times \frac{1}{(2k + 1)} A(1)B(1) \quad (5)$$

$$A_k(2) = F_k(L_2 L_2 I, I)$$

$$= (-1)^{I_1 + I - 1} \frac{1}{(2L_2 + 1)(2I + 1)} \times \frac{1}{(2k + 1)} A(2)B(2) \quad (6)$$

A und B sind die dabei verwendeten $3j$ - und $6j$ -Symbole (Gl.8,9), die ebenso tabelliert /ROT 59/ vorliegen, wie die

F_k-Werte /FRA 65, STE 75, FAI 72/.

$$A(1),(2) = \begin{pmatrix} L_{1,2} & L_{1,2} & k \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$B(1),(2) = \left\{ \begin{matrix} L_{1,2} & L_{1,2} & k \\ I & I & I_{1,f} \end{matrix} \right\} \quad (9)$$

Falls der erste Übergang I₁ nach I mit einer Mischung der Multipolaritäten L₁ und L'₁=L₁+1 mit einem Mischungsverhältnis δ₁ stattfindet, ergibt sich für A_k(1):

$$A_k(1) = \frac{F_k(I, I_1, L_1, L_1) + 2\delta_1 F_k(I, I_1, L_1, L'_1) + \delta_1^2 F_k(I, I_1, L'_1, L'_1)}{1 + \delta_1^2} \quad (10)$$

Analoges gilt für den zweiten Übergang I nach I_f mit den Multipolaritäten L₂ und L'₂=L₂+1 mit dem Mischungsverhältnis δ₂:

$$A_k(2) = \frac{F_k(I, I_f, L_2, L_2) + 2\delta_2 F_k(I, I_f, L_2, L'_2) + \delta_2^2 F_k(I, I_f, L'_2, L'_2)}{1 + \delta_2^2} \quad (11)$$

Aus den Werten von A_{kk} erhält man Information über die Kerneigenschaften I, L. Die Summation erfolgt nur über gerade Werte von k, weil keine Zirkularpolarisation der emittierten γ-Strahlen beobachtet wird /BEH 62/.

Meist lassen sich Terme mit k = 4 vernachlässigen.

Außerdem ist in Pulverproben der zweite Index k stets gleich dem ersten, sodaß A₂₂ gleichbedeutend mit A₂ ist.

Die Anisotropie A₂₂ stellt den Unterschied der Zählrate in % gegenüber dem isotropen Fall dar.

3.2.

Gestörte Winkelkorrelation

TDPAC

(Time Differential Perturbed Angular Correlation)

3.2.1.

Theorie der Kernquadrupolwechselwirkung:

Wenn ein nichtsphärischer Kern in ein inhomogenes elektrisches Feld gebracht wird, nimmt er bezüglich des Gradienten dieses Feldes (=EFG) bestimmte Orientierungen ein /COH 57, DAS 58, LUK 69/, ganz ähnlich der Einstellung eines magnetischen Dipols in einem magnetischen Feld. Die quantenmechanische Beschreibung ergibt für einen axialsymmetrischen EFG die Energiewerte:

$$E_m = e^2 q Q \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \quad \text{mit } m = -I, -I+1, \dots, I-1, I. \quad (12)$$

Hier bedeuten eQ das Kernquadrupolmoment, eq die größte Komponente des EFG-Tensors ($=V_{zz}$) und I den Kernspin mit m als Quantenzahl, die die möglichen Orientierungen angibt. So spaltet z.B. ein Kernzustand mit Spin $I=5/2$ in 3 Subzustände auf (Abb. A.3.2.1.a), die sich in ihrer Energie unterscheiden um

$$\Delta E_{m,m'} = E_m - E_{m'} = 3e^2 q Q (m^2 - m'^2) / 40, \text{ d.h.}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\pm 3/2, \pm 1/2} &= 6e^2 q Q / 40 \equiv \hbar \omega_0, \\ \Delta E_{\pm 5/2, \pm 3/2} &= 12e^2 q Q / 40 \equiv \hbar 2\omega_0 \\ \Delta E_{\pm 5/2, \pm 1/2} &= 18e^2 q Q / 40 \equiv \hbar 3\omega_0 \end{aligned} \quad (13)$$

In Analogie zur Larmorpräzession kann man sich dies als Präzession des Kernspins mit den Frequenzen ω_0 , $2\omega_0$ und $3\omega_0$ veranschaulichen. Der EFG ist definiert als ein spurloser Tensor, der sich im Hauptachsenkoordinatensystem schreiben läßt:

$$\begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{mit } V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0. \quad (14)$$

Die Komponenten ordnet man so, daß $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$.

und definiert den Asymmetrieparameter folgendermaßen:

$$\eta = \left| (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} \right| \quad (15)$$

Wenn $V_{xx} = V_{yy}$, so gilt $\eta = 0$ oder axiale Symmetrie; andernfalls erhält man $0 < \eta \leq 1$. Eine Abweichung von axialer Symmetrie modifiziert die Aufspaltung der Energieniveaus und damit auch die Präzessionsfrequenzen.

Der Zusammenhang zwischen der Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$ und dem EFG-Tensor lautet:

$$V_{\kappa\nu}(\vec{r}) = \int d^3r' \rho(\vec{r}') \frac{(3\kappa\nu - \delta_{\kappa\nu} r'^2)}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} \quad (16)$$

$\kappa, \nu = x, y, z$; $\delta_{\kappa\nu}$ = Kronecker Symbol (=1 für $\kappa = \nu$, =0 sonst).

Entwickelt man die Ladungsverteilung nach Multipolen, so sieht man, daß nur die $l=2$ Multipolkomponenten zum EFG beitragen. Im Prinzip kann man mit Punktladungsmodellen oder semiempirischen Bindungsmodellen /BAN 73, BAU 85, COH 57, DAS 58, LUK 69, TOW 49, VEG 74/, aus ab initio Berechnungen der Ladungsverteilungen /BER 83, BLA 85, ELL 83, KAR 64, NAG 85, NAG 852, SEN 85/ oder aus experimentell bestimmten Ladungsverteilungen /COP 84, SCH 81, STE 72, STE 80/ den EFG herleiten. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist meist unbefriedigend. Das Hauptproblem liegt in der genauen Beschreibung der quadrupolaren Rumpfpolarisation - speziell für die schwereren Elemente -, die durch einen äußeren EFG hervorgerufen wird ("Sternheimereffekt" /STE 63/). Unabhängig von diesen theoretischen Problemen ist die experimentelle Bestimmung der Orientierung des EFG-Tensors, seiner Symmetrie und seiner Größe gerade bei chemischen Problemstellungen immer dann ein nützliches Hilfsmittel, wenn andere Techniken versagen.

Falls ein Kern im Zwischenniveau Wechselwirkungen mit elektrischen Feldgradienten (EFG) der Umgebung erfährt, und nur solche Fälle werden hier betrachtet, führt er Präzessionsbewegungen aus. Besitzt der Kern im Zwischenniveau eine mittlere Lebensdauer τ_n , wird aus $W(\theta)$ ein $W(\theta, t)$, das folgende Form hat:

$$W(\theta, t) = \exp(-t/\tau_N) (1 + A_2 G_2(t) P_2(\cos\theta) + \dots) \quad (17)$$

Die Präzession des Kerns bedingt eine periodische Modulation der exponentiellen Koinzidenzzählrate (Abb. A.3.2). τ_N , die mittlere Lebensdauer des Zwischenniveaus, soll dabei von derselben Größenordnung wie eine Präzessionsperiode sein. G_2 heißt Störungsfunktion und enthält alle Information über die Hyperfeinaufspaltung. Zwei Grenzfälle der Arten von Wechselwirkungen sollen betrachtet werden, rein statische und dynamische (schnelle Relaxation).

3.2.1.1. *Störungen durch statische Feldgradienten*

Bei dieser Art der Wechselwirkung ist die Variation des EFG einerseits sehr langsam im Vergleich zur Präzessionszeit $T = 2\pi/\omega_0$, andererseits sind die Fluktuationen (z.B. aufgrund von Gitterschwingungen) so schnell, daß der Kern diesen nicht folgen kann und nur den zeitlichen Mittelwert "sieht". Bei axialsymmetrischem Feldgradienten wird die Störungsfunktion $G_2(t)$ periodisch. Im einfachsten Fall, für den Kernspin $I = 3/2$, ist sie eine Cosinusfunktion. Beim 181-keV-Niveau des angeregten $^{99}\text{Tc}^*$ mit einem Kernspin $I = 5/2$ ist sie eine Überlagerung aus Grund- und Oberwellen (Abb. A.3.2.1.a). Im Falle eines axialsymmetrischen, statischen EFG besitzt die Störfunktion $G_2(t)$ für Pulverproben folgende analytische Form:

$$G_2(t) = a_0 + a_1 \cos(\omega_0 t) + a_2 \cos(2\omega_0 t) + a_3 \cos(3\omega_0 t) \quad (18)$$

mit $a_0 = 0.2$, $a_1 = 0.371$, $a_2 = 0.286$, $a_3 = 0.143$

Hier bedeutet ω_0 die Präzessionsfrequenz. Folgende Modifizierungen kommen in der Praxis vor:

- (i) Der endliche Raumwinkel der Detektoren reduziert die beobachteten Anisotropien A_2 ; Diese liegen bei den üblichen Abständen von Strahlungsquelle/Detektor (4-7 cm) und den Dimensionen der verwendeten Szintil-

lationskristalle zwischen 10 und 20% /YAT 63/.

- (ii) Inäquivalente Sondenplätze in der Einheitszelle oder inäquivalente Plätze aufgrund der Koexistenz mehrerer Phasen in der Probe führen zu einer Superposition von Störfunktionen, z.B. für ein Zweiphasensystem

$$G_2(t) = \alpha G_2^I(t) + (1-\alpha) G_2^{II}(t) \quad (19)$$

- (iii) Eine endliche Frequenzverteilung um eine mittlere Präzessionsfrequenz ω_0 aufgrund von Inhomogenitäten führt z.B. für eine Lorentzförmige Frequenzverteilung mit einer halben Halbwertsbreite δ zu gedämpften Oszillationen bzw. einer Linienverbreiterung der Fourier-Transformierten von G_2 :

$$G_2(t) = \sum_{n=0}^3 a_n \exp(-n\delta\omega_0 t) \cos(n\omega_0 t) \quad (20)$$

- (iv) Die endliche Zeitauflösung des Spektrometers unterdrückt höhere Frequenzen in zunehmendem Maße. Als eine grobe Näherung für die Faltung von $\exp(-t/\tau_N) G_2(t)$ mit der Zeitauflösungsfunktion des Spektrometers, die oft als Gaußsförmig mit einer Breite $\tau_{..}$ angenommen wird, erhält man

$$G_2(t) = \sum_{n=0}^3 a_n \exp(-\frac{1}{2}\tau_{..}^2 n^2 \omega_0^2) \cos(n\omega_0 t) \quad (21)$$

Man beachte, daß die endliche Zeitauflösung keine Dämpfung der Oszillationen bewirkt, sondern lediglich eine Modifizierung der Amplituden der Cosinus-Terme.

- (v) Für Proben mit Textur oder für orientierte Kristalle müssen obige Gleichungen modifiziert werden. Man kann aber immer noch Störfunktionen der obigen Struktur verwenden. Die Intensitäten der Cosinus-Terme hängen jetzt von der Kristallorientierung ab.
- (vi) Weicht der EFG-Tensor von axialer Symmetrie ab, so hängen die Intensitäten und die Präzessionsfrequenzen zusätzlich vom Asymmetrieparameter η ab (Abb. A.3.2.1.b.).

3.2.2.2.

Schnelle Relaxation

Dieses Phänomen läßt sich am Beispiel von Lösungsspektren gut beschreiben. Hier ermöglicht die Brownsche Molekularbewegung eine sehr rasche Änderung des EFG. Er kann sich betragsmäßig (durch rasche Änderung der lokalen Umgebung) und richtungsmäßig ändern. Schnelle betragsmäßige Variationen führen zu einem mittleren EFG; dagegen führen schnelle Richtungsänderungen der Feldgradientenorientierung dazu, daß die Anisotropie exponentiell verschwindet. Die Rechnung /ABR 53/ liefert wegen der Orthogonalität der dabei auftretenden 3j-Symbole schließlich eine Störfunktion $G_2(t)$, die eine einfache e-Funktion darstellt:

$$G_2(t) = e^{-\lambda_2 t} \quad (22)$$

λ_2 = Relaxationskonstante

$$\lambda_2 = 9/40 \frac{4I(I+1)-7}{I^2(2I-1)^2} \frac{e^2 Q^2}{\hbar} \frac{1}{(V_{zz})^2} \tau_c \quad (23)$$

λ_2 ist somit proportional zur Korrelationszeit τ_c ; diese ist in den untersuchten Lösungen im Bereich von ps und somit sehr klein. Wenn darüber hinaus V_{zz}^2 auch klein ist, wird nur weitgehend ungestörte Anisotropie beobachtet.

Zur Illustration sind einige wichtige Störfunktionen für $I=5/2$ mit ihren Fourier-Transformierten in Abbildung A.3.2.2. dargestellt.

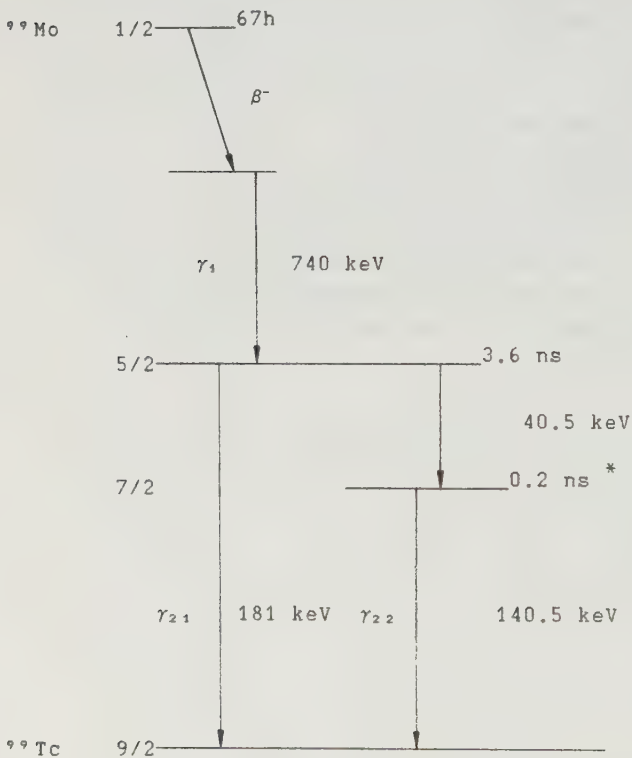
4.

Experimentelle Details

4.1. *Isotope und Präparation der für die Winkelkorrelation erforderlichen Proben*

4.1.1. *Verwendung des ^{99}Tc als Sonde in der TDPAC-Spektroskopie*

Die eingesetzte ^{99}Tc -Sonde entsteht nach folgendem vereinfachten Zerfallsschema /SEA 67/:



* unterhalb der experimentellen Zeitauflösung

Geht man von den Kriterien der Eignung verschiedener Isotope für die TDPAC-Spektroskopie aus /BUT 86/, erfüllen das ^{99}Mo bzw. seine Tochter ^{99}Tc , die nach o.a. Schema gebildet

wird, alle dort als günstig aufgeführten Kriterien wie lange Lebensdauer des Mutterisotops, große Anisotropie der Kaskade, nicht zu geringe γ -Energien (Absorption), lange Lebensdauer des Kernzwischenneaus, großes Kernquadrupolmoment, nur in sehr eingeschränkter Form. Die Halbwertszeit des ^{99}Mo von 67 Stunden ist für nicht allzu langwierige Präparationen unproblematisch, erfordert jedoch für jeden genauer zu untersuchenden Schritt einer Reaktion eine neue Probe. Die Kombination aus geringer Lebensdauer des Kernzwischenneaus ($\tau_{1/2}=3.6 \text{ ns}$), kleiner Anisotropie ($+9.5(4)\%$ für die $740/181 \text{ keV}$ - und -12% für die $740/(40.5)/140.5 \text{ keV}$ -Kaskade) und relativ geringem Quadrupolmoment schränken die Auflösbarkeit unterschiedlicher Anteile in den Spektren ein. Diese Nachteile werden jedoch teilweise durch das Vorhandensein von zwei geeigneten Kaskaden kompensiert. Die zweite Kaskade ist zwar eine Tripelkaskade mit einem unbeobachtbaren Kernzwischenniveau bei 40.5 keV ($\tau_{1/2}=0.2\text{ns}$). Dadurch werden die Messungen jedoch nicht beeinträchtigt; Das Produkt aus Kernquadrupolmoment und Lebensdauer des unbeobachteten Zwischenneaus muß klein sein ($Q_{7/2} \cdot 0.2\text{ns} \ll Q_{5/2} \cdot 3.6\text{ns}$), da bei beiden Kaskaden dieselbe Störfunktion beobachtet wird. Bei 142.6 keV existiert, jedoch noch eine unerwünschte γ -Linie, die zu ^{99}Tc mit einer Halbwertszeit $\tau_{1/2}=6.02\text{h}$ gehört. Da beide Meßkaskaden unterschiedliches Vorzeichen der Anisotropie besitzen, müssen sie exakt getrennt werden. Aus diesem Grund ist die Verwendung von BaF_2 anstelle von NaI(Tl) als Szintillatormaterial mit gleichzeitiger Verbesserung der Zeitauflösung wegen gleichzeitiger Verschlechterung der Energieauflösung noch nicht realisierbar. Dies erschwert den Nachweis hochfrequenter Komponenten erheblich. In Molybdänmetall bleibt auf Grund kubischer Symmetrie die Anisotropie unverändert. Der gleiche Zahlenwert wird sowohl in Lösung, als auch in allen untersuchten Verbindungen gefunden. Aus diesem Grund kann man chemische Nacheffekte ausschließen /HAR 79/. Durch die Kernumwandlung findet kein Bindungsbruch in den untersuchten Oxiden und Sulfiden statt. Die Messung des ^{99}Tc spiegelt stets die Chemie des zu untersuchenden ^{99}Mo wider.

4.1.2. *Bestrahlung der erforderlichen Quellen*

Die für die TDPAC-Messungen erforderlichen radioaktiven Proben wurden im Forschungsreaktor Garching durch Bestrahlung handelsüblicher Mo-haltiger Verbindungen (~ 55 mg Mo) mit thermischen Neutronen des Flußes $\Phi = 10^{13}$ n/cm²s gewonnen. Die Bestrahlungsdauer betrug jeweils ein bis zwei Stunden. Die damit erreichte Aktivität an ⁹⁹Mo beträgt ca. 20-30 μ Ci /ERD 76/. Es wurden keine Proben mehrfach bestrahlt, sondern stets neu bereitet. Die Abklingzeit betrug jeweils mindestens zwei Stunden, um kurzlebige hochaktive Edelgasprodukte abklingen zu lassen. Falls dann die Proben zu hohe Aktivität besaßen, wurde 12 bis 20 Stunden bis zum Beginn der Messung abgewartet; so konnte die Fremdaktivität von ²⁴Na mit einer Halbwertszeit von 15 Stunden, das in Spuren vorhanden war, auf Werte abfallen, die die Messung nicht mehr störten.

4.1.3. *Katalysatorpräparation*

Als Trägermaterial diente γ -Aluminiumoxid, gewonnen aus dem Hydroxid (Condea Pural SB) durch 12-stündiges Calcinieren an Luft bei 1023 K. Seine BET-Oberfläche war mit 158(8) m²/g ermittelt worden /KNO 81/.

Zur Imprägnierung nach der Porenfüllmethode (=PF) wurden wässrige Lösungen von (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · x 4H₂O (Ammoniumparamolybdat = APM, Fluka purriss.), Ni(NO₃)₂ (Nickelnitrat, Merck) und K₂CO₃ (Kaliumcarbonat, Merck) verschiedener Konzentrationen verwendet. Die jeweiligen Konzentrationsangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent (Gew.%) an MoO₃, NiO bzw K₂O bezüglich der Gesamtmenge an Katalysator.

Es wurde im ersten Imprägnierungsschritt mit radioaktiver APM-Lösung, im zweiten ggf. mit K/Ni-Lösung behandelt. Danach blieb das Material, falls an der entsprechenden Stelle nicht anders vermerkt, 14 Stunden im feuchten Zustand stehen, anschließend wurde 16 Stunden bei 393 K getrocknet und schließlich, außer bei der K-Nachimprägnierung (hier wurden nur vor der Sulfidierung erneut calciniert) oxidischer Systeme, zwei Stunden bei 773 K in einem luftdurchströmten

Quarzrohr calciniert. Die feuchten Katalysatorvorstufen der Gleichgewichtsadsorption (=EA) wurden analog, aber nur mit 40% der bei der PF-Imprägnierung erforderlichen Menge an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hergestellt.

Die Vorsulfidierung mit einem Prüfgasgemisch $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (9:1, Fa. Linde) und alle sonstigen Umsetzungen wurden im Reaktionsgefäß in situ durchgeführt. Die Sulfidierung erfolgte routinemäßig für zwei Stunden mit einem konstanten Gasfluß von anfangs ca. 40 ml/min, reduziert nach einer Stunde auf ca. 25 ml/min, bei 623 K. Zur Untersuchung der vorsulfidierten Katalysatoren wurde bei dieser Temperatur kurz mit Ar gespült, anschließend im Ar-Strom auf Raumtemperatur abgekühlt und gemessen. Für die katalytischen Reaktionen wurden die Proben bis zum Beginn des Einsatzes in dem o.a. Prüfgasgemisch aufbewahrt. Die Thiophenversorgung erfolgte durch Sättigung des H_2 -Stromes beim Durchleiten durch eine Thiophen- bzw. Thiophen/Hexanlösung bei 338 K mit einem Fluß von ca. 30 ml/min. Von diesen Standardbedingungen abweichende Präparationsverfahren sind an der jeweiligen Textstelle gesondert vermerkt.

4.1.4. *Herstellung der Vergleichssubstanzen*

polykristallines MoS_2 :

Die Herstellung erfolgte in einer Quarzampulle aus den Elementen durch Iodtransportreaktion bei 773 K.

$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$:

APM wurde in wässriger NH_3 -Lösung mit H_2S bei Raumtemperatur behandelt /BRA 81/. Die roten Nadeln des Produkts wurden mit wenig Eiswasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und bestrahlt. Durch Umkristallisieren aus Butanol/Wasser/Aceton konnten eventuell auftretende Strahlenschädigungen beseitigt werden.

amorphes $\alpha\text{-MoS}_3$:

Die thermische Zersetzung von bestrahltem $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ nach der Methode von Badger und Griffith im Vakuum bei 473 K lieferte das schwarze texturierte Sulfid /BAD 49/.

"H_xMoS₂"

Dieses texturierte Präparat wurde aus dem radioaktiven α -MoS₃ durch 48-stündige Wasserstoffreduktion bei 673 K hergestellt.

hochdisperses MoS₂:

Es wurde wie "H_xMoS₂" hergestellt, blieb seit der Herstellung jedoch an Luft aufbewahrt; um partielle Reoxidationen zu entfernen, wurde es nach der Bestrahlung mit dem o.a. Prüfgasgemisch 18 Stunden bei 623 K reduziert und sulfidiert, anschließend mit Ar für 18 Stunden bei derselben Temperatur getempert. Die Wasserstoffbehandlung bei 623 K wurde über fünf Tage sowohl mit dem nach der Bestrahlung unbehandelten MoS₂ (hochdispers), als auch nach der Reduktion/Sulfidierung bzw. anschließender Argonbehandlung durchgeführt.

Die eingesetzten Gase wurden ohne weitere Reinigung nach den Angaben der Hersteller (Linde AG und Messer Griesheim GmbH) eingesetzt.

4.2. *Apparative Details*

4.2.1. *Das Reaktionsgefäß für die in situ-Studien*

Bei dem Reaktor handelt es sich im wesentlichen um ein Quarzrohr vom Innendurchmesser 6-7 mm mit einer eingeschmolzenen Quarzfritte; je nach gewünschtem Durchfluß wurden verschiedene Porenweiten gewählt ("D0", "D1", "D2"). Darauf liegt das pulverförmige Katalysatormaterial (630 mg γ -Al₂O₃, Schütthöhe zwischen 10 und 13 mm) abgedeckt mit einer weiteren Frittenplatte und Quarzwolle. Das Reaktionsrohr steckt senkrecht in einem Ofen; Gasfluß und Evakuierung sind von beiden Seiten möglich, ohne daß Anschlüsse entfernt werden müssen. Bei der Gasversorgungsanlage handelt es sich um ein selbstkonstruiertes System zum Mischen von Gasen mit Flußmessern/reglern, Druckmanometern und Ventilen zur Versorgung des Reaktorrohres und des angeschlossenen Gaschromatographen (=GC). Die zum GC führenden Leitungen sind, unterteilt nach Entfernungen vom

Reaktor, mit verschiedenen Temperaturen beheizbar. Die Gasleitungen zum Betrieb bei Atmosphärendruck sind mit PTFE-Schläuchen ("1/8") ausgeführt, da die Anlage am TDPAC-Spektrometer nicht festinstalliert bleiben konnte. Alle Hähne, Ventile, Flußmesser/-regler sowie der Ausgleichstank sind aus Edelstahl (Fa. B.E.S.T.) und eignen sich bereits zum Umrüsten auf den Betrieb bei erhöhtem Wasserstoffdruck. Ein Schema des Aufbaus ist in Abb. A.4.2.1. gezeigt.

4.2.2.

Der Gaschromatograph

Bei dem GC handelt es sich um ein Doppelsäulengerät der Fa. DELSI mit beheiztem Injektor, automatischem Gasprobendosierventil und Wärmeleitfähigkeitsdetektor (=WLD). Ein zweistufiges Temperaturprogramm mit linearen Heizraten ist wählbar; die Probendosierung erfolgt über eine 300µl-Schleife mit Hilfe eines pneumatisch gesteuerten Sechswegeventils. Von der hohen Präzision der Zeitsteuerung des Programmers weicht die separate netzfrequenzempfindliche Zeitsteuerung des automatischen Gasprobendosierventils jedoch deutlich ab, sodaß im automatischen Routinebetrieb die Retentionszeiten pro Zyklusdauer von 30 min doch eine Unsicherheit von $\max. \pm 1/2$ min. ergeben. Die Trennung wurde mit einer 1 m Säule (Poropak Q, "1/8") durchgeführt und mit einem x,t-Schreiber aufgezeichnet.

Die Technik der Gaschromatographie ist inzwischen Laborroutine, sodaß ein Hinweis auf die entsprechende Literatur ausreichend ist /SCH 60, RÖD 76/. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte nach der "Dreiecksmethode" (Peakhöhe h mal Peakbreite bei halber Höhe $B_{1/2}$) nach beschriebenen Standardverfahren /WOL 83/. Die einzelnen Peakflächen wurden dabei mit den substanzspezifischen Wichtungsfaktoren /DIE 67/ multipliziert. Die Gesamtfläche aller ausgewerteten Peaks ist dabei auf 100% normiert. Eine elektronische Einheit zur Auswertung mit einer Kombination aus Integrator/Schreiber stand nicht zur Verfügung.

4.2.3.

Das TDPAC-Spektrometer

4.2.3.1.

Aufbau des Spektrometers

Ein Schema des Spektrometers ist in Abb. A.4.2.3. gezeigt.* Gearbeitet wurde mit einer Vier-Detektorenapparatur für den Nachweis von γ -Strahlen und einer nachgeschalteten fast-slow Koinzidenzschaltung. Ein Detektor enthält jeweils einen zylindrischen NaI(Tl) Szintillationskristall (1.75"x2"Ø), der über einen optischen Koppler auf einem Fotomultiplier (RCA 8850) angebracht ist. Diese Zähler stellen einen brauchbaren Kompromiss zwischen guter Zeit- und Energieauflösung dar. Experimentell konnten für die Zeitauflösung Werte von 2,5 ns (FWHM) realisiert werden. Die Verwendung von BaF₂ als Szintillatormaterial, mit dem eine Zeitauflösung von 0,6 ns möglich wird, ist nach ausgiebigen Studien /DUF 86/ in Vorbereitung. Die erforderliche gute Trennung (unterschiedliches Vorzeichen der Anisotropie) der beiden γ -Linien bei 140,5 und 181 keV ist derzeit nur mit kleinen BaF₂-Kristallen möglich, wodurch die Effizienz der einzelnen Detektoren (geringe Zählrate wegen kleinem überstrichenem Raumwinkel) noch nicht gut genug ist.

*Die letzte Ausbaustufe zur simultanen Messung beider Kaskaden des ^{99}Tc mit dem zweiten Satz Einkanalverstärker, der zweiten Routingeinheit und die Multiplexschaltung ist aus Übersichtsgründen nicht in die Abb. A.4.2.3. eingezeichnet worden.

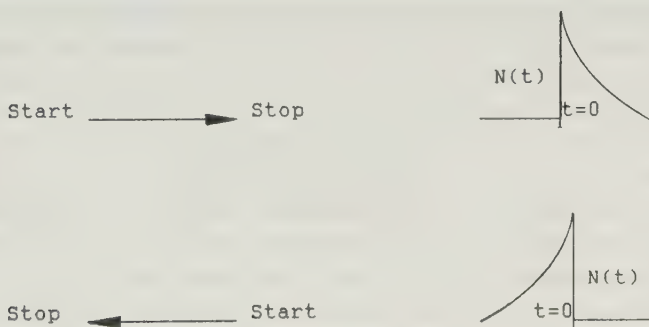
4.2.3.2

Das Prinzip der fast-slow Koinzidenz:

Der "fast Kreis":

Im sog. "fast-Kreis" wird die Zeitdifferenz zwischen einem Ereignis im Detektor "Start" und "Stop" gemessen (=Zählrate gegen Verweilzeit des Kerns im Zwischenniveau der γ_1 - γ_2 -Kaskade in ns). Hierzu wird der Zeitpunkt des Eintreffens im Detektor über "Constant Fraction Trigger" (=CFT) bestimmt (Anstiegsflanke des Impulses) und der so erzeugte Standard-

impuls in einen "Time to Amplitude Converter" (=TAC) gegeben. Das Ausgangssignal des TAC ist (im Prinzip durch Aufladen eines Kondensators) proportional zur Zeitdifferenz der aus dem CFT kommenden Pulse. Dieses Ausgangssignal wird über ein "Analog-Digital-Converter" (=ADC) in einem Vielkanalspeicher (=MCA) abgespeichert. Die Verzögerung in der Stop-Leitung von der Größe des halben TAC-Ansprechbereichs bewirkt, daß prompte Ereignisse ($t=0$) solche TAC-Impulse erzeugen, die im MCA in der Mitte der Untergruppe abgespeichert werden. Damit ist es möglich, die Detektoren sowohl als "Start" als auch als "Stop" einzusetzen. Je nach Detektorkombination wird über eine "Routing"-Einheit die entsprechende Untergruppe des MCA angesprochen. Um beide Kaskaden ($740/(40.5)/140.5$ keV und $740/181$ keV) simultan messen zu können, müssen zwei solche Einheiten vorhanden sein. Dadurch entstehen unter Ausnutzung dieser beiden Kaskaden des ^{99}Tc gleichzeitig zwei Spektren. Eine Multiplexschaltung weist je nach Zugehörigkeit zu einer der beiden Zerfallskaskaden im MCA die vorgesehenen Bereiche zu. Je nachdem welche Kombination gewählt wird, gibt es folgende MCA-Spektren:



Der "slow-Kreis":

Die energieproportionalen slow-Signale gelangen über einen ladungsempfindlichen Vor- und Hauptverstärker in Einkanaldiskriminatoren (=SCA), die auf die Energien γ_1 ("Start", für beide Kaskaden gleich) und γ_{21} bzw. γ_{22} ("Stop") eingestellt sind. Die hierzu von nachgeschalteten GG's (Gate Generator) erzeugten, auf eine Länge größer dem TAC-Bereich gebrachten

Einheitsimpulse werden in eine Koinzidenzstufe gegeben. Von den zwölf möglichen Detektorkombinationen werden jeweils zweimal (für jede einzelne Kaskade) acht ausgewählt:

	Start	Stop
90°	1	4
	4	1
	2	3
	3	2
180°	1	3
	3	1
	2	4
	4	2

Die Routingeinheiten steuern über ein Gate das ADC. Nur bei vorliegender slow-Koinzidenz werden die ankommenden TAC-Impulse im ADC verarbeitet. Die Folge von Impulsen muß durch geeignet geringe Aktivität der Proben so niedrig gehalten werden, daß während der Tätigkeit der beiden Kreise kein weiterer Kernzerfall stattfindet. Abgesehen von dem konstanten Untergrund, der von zufälligen Koinzidenzen herrührt (zwei Kerne zerfallen in etwa zur gleichen Zeit, die zugehörigen γ -Quanten treffen zufällig zwei Detektoren und täuschen so eine Koinzidenz vor) erhält man wie o.a. eine exponentiell abfallende Kurve der "echten" Koinzidenzen. Der Abfall dieser Kurve ist von der Lebensdauer des Kernzwischen-niveaus abhängig und wird vom Präzessionssignal $A_2 G_2(t)$ überlagert. Die Messungen wurden gemäß dem in Kapitel 4.1.1. aufgeführten vereinfachten Zerfallsschema /SEA 67/ an der 740.5/(40.5)/140.5 keV-Kaskade bzw. der 740/181 keV-Kaskade, im letzten Jahr jedoch mit beiden gleichzeitig am ^{99}Tc durchgeführt; alle Messungen der katalytischen Reaktionen (Kap. 5.3.) und des MoS_2 -Einkristalls (Kap. 5.2.1.1.) wurden so durchgeführt. Die Meßsonde $^{99}\text{Tc}^*$ entsteht durch β^- -Zerfall aus dem ^{99}Mo mit einer Halbwertszeit von 67 Stunden. Für die γ -Übergänge der beiden Kaskaden werden Mischungsverhältnisse angeben /SIN 82/. Die hier gemessenen Anisotropien sind etwas kleiner als die veröffentlichten Werte /SIN 82/.

4.3.

Meßtechnik

Für die in Kapitel 4.2.3.2. aufgeführten Detektorkombinationen werden Einzelspektren aufgezeichnet, die um Beiträge zufälliger Koinzidenzen korrigiert sind. Der experimentelle Zeitnullpunkt wird durch Messung an einer prompten Kaskade mit Na-22 oder Co-60 festgelegt oder aus den acht Einzelspektren berechnet. Aus dem Faltungsintegral zweier Einzelspektren wird der Unterschied der Zeitnullpunkte berechnet. So gewinnt man die relativen Zeitnullpunkte der 90°- und 180°-Spektren zueinander. Der absolute Zeitnullpunkt wird aus einem Datenfit der Rohdaten einer Untergruppe bestimmt. Die weitere Verarbeitung der Daten erfolgt über einen Computer der Firma Digital Minc 23 und liefert ein A₂G₂-Spektrum. Die gewählten Detektorkombinationen, jeder Detektor kann als "Start" und "Stop" dienen, bedingen eine hohe Effizienz der Informationsverwertung bei den gewählten Meßzeiten. Als typische Meßzeit sind hier zwei bis drei Tage anzusehen; seit der Kombination beider gleichzeitig gemessener Kaskaden können aussagekräftige Spektren bereits innerhalb von 36 Stunden gewonnen werden.

4.4.

Datenverarbeitung

Die Datenreduktion beginnt mit der Subtraktion des zufälligen Untergrundes in jeder Datengruppe. Für die Berechnung dieses Untergrundes wird ein Teil des Spektrums benutzt, der keine "echten" Koinzidenzen enthält, d.h. der Bereich "negativer" Zeiten. Dann werden alle nach links abfallenden Spektren (Schema S. 23) invertiert, sodaß sie einheitlich nach rechts abfallen und anschließend auf einen gemeinsamen Nullpunkt verschoben. Hierbei wird auch die experimentelle Zeitauflösung bestimmt. Aus den erhaltenen Einzelspektren wird ein Gesamtspektrum A₂G₂(t) gebildet:

$$A_2 G_2 = 2 \frac{(W_{13} W_{31} W_{24} W_{42})^{1/4} - (W_{14} W_{41} W_{23} W_{32})^{1/4}}{(W_{13} W_{31} W_{24} W_{42})^{1/4} + 2(W_{14} W_{41} W_{23} W_{32})^{1/4}} \quad (24)$$

$W_{1,j}$ ist die Zählrate "echter" Koinzidenzen zwischen dem Detektor "Start=i" (γ_1) und dem Detektor "Stop=j" ($\gamma_{2,1}$ bzw. $\gamma_{2,2}$). Die Faktoren des exponentiellen Abfalls kürzen sich dabei heraus. Bei dieser Auswertung entfallen alle systematischen Fehler auf Grund unterschiedlicher Detektoreffizienz und falscher Probenzentrierung. Die Zahl der "echten" Koinzidenzen nimmt mit der Zeit ab; damit sinkt gleichzeitig die statistische Genauigkeit mit zunehmender Verzögerungszeit zwischen γ_1 und $\gamma_{2,1}$ ($\gamma_{2,2}$) und die Fehlerbalken wachsen. Nach einer Zeit von 36 ns, die der zehnfachen Lebensdauer des ^{99}Tc -Kernzwischeniveaus entspricht, ist kaum noch mit "echten" Koinzidenzen zu rechnen. Der Wert von 40 ns im $A_2 G_2(t)$ -Spektrum markiert somit die absolute Grenze, die mit diesem Isotop erreicht werden kann. Da die beiden Kaskaden ein unterschiedliches Signal/Untergrund-Verhältnis (Störung durch das 142.6 keV-Niveau von ^{99}Tc) besitzen, werden die jeweiligen Spektren gewichtet zusammengefaßt. Es wird wie folgt vorgegangen:

D_1 = Datenpunkt der 740/(40.5)/140.5 keV-Kaskade

F_1 = zugehöriger Fehler

D_2 = Datenpunkt der 740/181 keV-Kaskade

F_2 = zugehöriger Fehler

das Verhältnis der Anisotropien ($A_{2,2}$) bei beiden Kaskaden (740/181 keV bzw. 740/(40.5)/140.5 keV) beträgt -0.85. Mit den Gewichten $W_{1,2}$

$$W_1 = \frac{F_2^2}{F_1^2 + F_2^2}$$

$$W_2 = \frac{F_1^2}{F_1^2 + F_2^2}$$

wird das gewichtete zusammengefaßte Spektrum D_3 :

$$D_3 = W_2 D_1 - 0.85 W_2 D_2$$

$$F_3 = (W_1^2 F_1^2 + W_2^2 F_2^2)^{1/2}$$

Selbstabsorption in der Probe stört bei der Messung. Sie führt in beiden Kaskaden zu einer Verschiebung des frequenzunabhängigen Anteils a_0 in den Spektren zu negativeren

Werten. Bei der Zusammenfassung dieser beiden Kaskaden kann diese systematische Verschiebung bestimmt werden. Dazu wird angenommen, daß diese Störung "c" bei beiden Kaskaden gleichgroß ist. Somit gilt:

$$D_1 = D_1' + c$$

$$D_2 = D_2' + c$$

Wegen des unterschiedlichen Vorzeichen der Anisotropie gilt:

$$D_1' + c = -0.85(D_2 + c)$$

$$D_1' + 0.85D_2 = 1.85c$$

Aus den ersten 20 Datenpunkten wird so ein Mittelwert für "c" bestimmt. Es ergibt sich ein typischer Wert $\langle c \rangle$ von $\approx 10\%$ der Anisotropie. Durch Bestimmung dieser Störung können selbst kleine Veränderungen im Anteil a_0 zur Charakterisierung in den Spektren herangezogen werden (Kap. 6.5.3.). Dieser frequenzunabhängige Anteil a_0 heißt "Hardcore" und ist in den Pulverspektren mit ausschließlich statischer Wechselwirkung 0.2 für $\eta=0$ (Abb. A.3.2.1.b). Ist der Anteil $a_0 > 0.2$, muß entweder $\eta > 0$ sein bzw. es muß sich um eine texturierte Probe handeln. Es kann auch einen Teil von Kernen geben, die keine endliche Wechselwirkung mit dem EFG erfahren. Ist $a_0 < 0.2$, handelt es sich entweder ebenfalls um texturiertes Material, oder es gibt einen Teil von Sondenatomen, die schnelle Relaxation ähnlich wie in Lösung ausführen (Kap. 3.2.2.2.). In den Spektren werden die jeweilige Anisotropie (abhängig vom Raumwinkel aufgrund unterschiedlicher Quelle-Detektorabstände), die Frequenz ω (Peaklage), eine zusätzliche Linienverbreiterung $\delta\omega$, der Asymmetrieparameter η und der jeweilige Anteil α der Wechselwirkung bestimmt. Dazu werden am Großrechner des LRZ (Leibniz Rechenzentrum München) geeignete Theoriefunktionen (siehe Anhang) an die Daten nach der Methode der "Non-Linear-Least-Square-Fits" angepaßt. Es werden hierfür die vollständigen analytischen Ausdrücke für den Effekt endlicher Zeitauflösung verwendet /ROG 75/. Wegen der Korrelation der einzelnen Größen untereinander ist eine gleichzeitige Bestimmung aller aufgeführten Parameter nicht möglich. Es werden einige Parameter als frei anpaßbare Größen angenommen, ihre Werte bestimmt und dann zur Bestimmung der anderen als nicht mehr anpaßbar festgehalten. Zusätzlich zu diesen Auswertungen werden Fouriertransformierte der reduzierten Daten $A_2 G_2(t)$ angefer-

tigt. Dabei werden zur Unterdrückung unerwünschter Seitenbänder Kaiser-Bessel-Fensterfunktionen eingesetzt und die Daten durch eine angemessene Zahl von Nullen ergänzt, um Abbrucheffekte zu vermeiden, und die für die "Fast Fourier Transform Routinen" notwendigen 2^N Datenpunkte sicherzustellen. Die Berechnung von $A_2 G_2(t)$ und des zugehörigen Fourier-Spektrums ist an dem o.a. Tischrechner quasi on-line durchführbar.

5.

Resultate

5.1. *Oxidische Vorstufen des Katalysators*

Die Herstellung der oxidischen Form ist der erste Schritt in der gewählten Präparationsreihenfolge. Das Aufbringen der aktiven Komponente erfolgt dabei durch Imprägnierung /KOM 85/ des γ - Al_2O_3 -Trägermaterials mit einer wässrigen Molybdänsalzlösung, meist Ammoniumparamolybdat (APM), oder durch Wasserdampftransport von MoO_3 /SON 73/.

Zwei Standardverfahren haben sich durchgesetzt:

- i. Die Porenfüll-Imprägnierung (PF="Porefilling"), bei der die zur Beladung gewünschte Molybdatmenge in einem Lösungsmittelvolumen angeboten wird, das dem Porenvolumen entspricht /LEE 85/.
- ii. Die Gleichgewichts-Imprägnierung (EA="Equilibrium Adsorption"), bei der aus Lösungsmittelüberschuß adsorbiert wird /CAC 85/.

Erfolgt die Imprägnierung unter den Bedingungen der PF-Methode, schließt sich eine zusätzliche Aquilibrierungsphase an /KNO 782, 79, 81/, um vollständige Adsorption aus der Lösung zu ermöglichen. Dann folgt eine mehrstündige Trocknungsphase bei milden Temperaturen zum Entfernen des Wassers; am Schluß steht eine Calcinierung bei erhöhter Temperatur, bei der das salzartige Adsorbat in die oxidische Vorstufe umgewandelt wird.

Messungen an ^{99}Tc -aktivierten Molybdänkatalysatoren existieren bisher nur in beschränktem Umfang /VOG 82, BUT 83, LER 83, VOG 84, VOG 86/; eine Charakterisierung der Katalysatoren erfolgt dabei ausschließlich durch Vergleich mit Modellsystemen bekannter Struktur. Für jede Präparationsstufe wird hierzu eine Auswahl von Substanzen herangezogen: APM in kristalliner Form als Ausgangsmaterial, seine wässrigen Lösungen, sowie MoO_3 bzw. $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ als mögliche Produkte der Calcinierung.

5.1.1.

Modellsysteme

5.1.1.1.

Kristallines APM

Die Bestrahlung einer Probe handelsüblichen wasserklaren APM's lieferte ein dunkelbraun gefärbtes Produkt. Dieses zeigt ein Spektrum (Abb. A.5.1.1.1. oben) mit einer einzigen Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz $\omega = 254(8)$ MRad/s, einem Asymmetrieparameter $\eta = 0.4$, einer Linienverbreiterung ($\Delta\omega = \delta * \omega$) $\delta\omega = 62(2)$ MRad/s mit einem Anteil $\alpha = 100\%$ bei einer Anisotropie $A_2 = 7.7(2)\%$. Die Auflösung von drei verschiedenen Molybdän-Plätzen im Verhältnis 4:2:1, wie diese in der Struktur vorliegen /SHI 67/, ist nicht möglich. Nach dem Auflösen dieses Materials in Wasser erhielt man eine tiefblaue Lösung. Die große Linienverbreiterung und Färbung deuten Probeninhomogenitäten an, die offensichtlich durch die Bestrahlung hervorgerufen werden; dadurch ist eine Charakterisierung erschwert. Deshalb wurde dieses Salz aus der blauen Lösung durch Zugabe von Äthanol als fast farbloser Niederschlag gefällt und untersucht. Sein Spektrum (Abb. A.5.1.1.1. unten) mit der Anisotropie $A_2 = 9.2\%$ zeigt zwei auflösbare Frequenzen; Der Hauptanteil $\alpha_1 = 88\%$ besitzt eine mittlere Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz $\omega_1 = 230(5)$ MRad/s, einen Asymmetrieparameter $\eta_1 = 0.4$ mit einer zusätzlichen Linienverbreiterung $\delta_1 \omega_1 = 16(9)$ MRad/s /BUT 83/; der Rest $\alpha_2 = 18\%$ besitzt eine Wechselwirkungsfrequenz zentriert um $\omega_2 \approx 800$ MRad/s und $\eta_2 = 0$. Eine weitere Art der Auswertung, ohne zusätzliche Linienverbreiterung $\delta_1 \omega_1$, aber mit freien Anteilen der Cosinusterme, $a_0 = 0.306(7)$, $a_1 = 0.394(13)$, $a_2 = 0.270(13)$, $a_3 = 0.050(12)$ und der zweiten Frequenzkomponente ω_2 bei unverändertem α_1 und α_2 , liefert Resultate von gleicher Güte. Da das APM ausschließlich aus kondensierten Molybdän-Sauerstoff-Polyedern besteht /EVA 75/, wird die Frequenzkomponente bei $\omega \approx 230$ MRad/s zur Charakterisierung polymolybdatartiger Formen herangezogen. Die Farbgebung und die hochfrequente Komponente, die offensichtlich durch Bestrahlung erzeugt werden, dienen ebenfalls zur Identifikation APM-ähnlicher Strukturen.

5.1.1.2.

Wässrige APM-Lösungen

Das Verhalten wässriger Molybdatlösungen als Funktion des pH-Wertes der Lösung ist bereits ausführlich untersucht worden /AVE 64, BAL 68, HAE 67, SAS 59, SAS 68, TYT 76, TYT 83/. Zwei wesentliche experimentelle Unterschiede rechtfertigten jedoch die erneute Aufnahme einer pH-Kurve:

- i. Der Datensatz von Sasaki und Sillén /SAS 64/ wurde in Lösungen hoher Ionenstärke (NaCl- bzw. in NaClO_4 -Lösung) ermittelt; in dieser Arbeit wurden die Messungen ohne Fremdionenzusatz in wässriger Lösung durchgeführt.
- ii. Ausgangspunkt der vorliegenden Messungen war das $\text{APM}=(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dessen De-/Polymersiationsverhalten untersucht wurde und nicht monomeres Na_2MoO_4 , das schrittweise angesäuert wurde.

Beide Vorgaben, Einsatz von Lösungen mit geringer Ionenstärke und Verwendung eines anderen Kations, wurden im Hinblick auf die Katalysatorpräparation durchgeführt. Das pH-Verhalten wässriger APM-Lösungen (jeweils 25 ml) verschiedener Konzentrationen (0.05m, 0.10m, 0.20m und 0.25m, bzgl. monomerem MoO_4^{2-}) wurde untersucht (Abb. A.5.1.1.2.a) Diese Konzentrationen ergeben bei der PF-Imprägnierung die gewünschten Beladungen zwischen 2.5 und 12 Gew% (bezogen auf Gew.% " MoO_3 " im calcinierten Katalysator; alle weiteren Konzentrationsangaben von Lösungen haben dieselbe Bezugsgröße). Die wässrigen Lösungen zeigten einen pH-Wert von 5.5(5). Ihr Gehalt an $[\text{MoO}_4^{2-}]$ lag bei 6.25, 5.0, 2.5 und 1.25 mMol. Der pH-Wert veränderte sich während der Zugabe von NaOH am Anfang nur geringfügig. Nach Zusatz ca. eines Moläquivalents $[\text{OH}^-]$ lag er bei ≈ 9.0 ; Zugabe ca. eines weiteren Äquivalents $[\text{OH}^-]$ führte zu einem $\text{pH} \approx 13$. Für die verschiedenen Konzentrationen ist der Verlauf der pH-Kurven im Bereich zwischen 5.0 und 6.5 im wesentlichen identisch. Die Breite dieses "Pufferbereiches" und die Steigungen der Kurven sind proportional der jeweiligen Molybdänkonzentration in Lösung. Auch nach Zusatz von Säure zu wässrigen Lösungen laufen die pH-Kurven in linearem Verhältnis zum $[\text{H}^+]$ -Zusatz entsprechend ihren Konzentrationen. Bei $\text{pH}=2.4$ ändern sie jedoch deutlich ihre Steigungen; außerdem wurde die Fällung eines farblosen Nieder-

schlages von Octamolybdat beobachtet, der sich bei weiterem Säurezusatz, ohne ihn altern zu lassen, wieder auflöste.

Anhand der pH-Kurven (Abb. A.5.1.1.2.a) wurden jetzt einige charakteristische Punkte für die Winkelkorrelationsmessungen ausgewählt, um die Sensitivität der Meßmethode für den Nachweis einzelner Spezies in Lösung zu testen und um gleichzeitig einen experimentellen Beweis für die von Tytko errechneten Existenzkurven der einzelnen Molybdatformen zu liefern /TYT 83/.

Die Konzentration der gemessenen Lösungen entsprach dabei exakt der bei der PF-Imprägnierung verwendeten (0,25m). Da in Lösungen bei Raumtemperatur auf Grund der schnellen Tausalbewegung praktisch keine Unterschiede in den Kernquadrupolwechselwirkungen zwischen Mono- und Polymolybdaten meßbar sind, wurden die Messungen an schockgefrorenen Lösungen bei 77 K ausgeführt. Die intensive Blaufärbung wurde ausschließlich in wässrigen und angesäuerten Lösungen gefunden, in denen im wesentlichen nur Polymolybdate existieren. Sie trat in basischen Lösungen nicht auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle T.5.1.1.2. aufgeführt; die zugehörigen Spektren sind in Abbildung A.5.1.1.2.b(c) dargestellt. Zur Verdeutlichung der einzelnen Frequenzanteile ist zusätzlich in Abb. A.5.1.1.2.d ein dreidimensionales Bild der fouriertransformierten A_2G_2 -Spektren als Funktion des jeweiligen pH-Wertes gegeben.

In der Datenauswertung wurde folgendermaßen vorgegangen:

- i. Bei monomerem $[MoO_4^{2-}]$ oder seinen protonierten Formen $[HMoO_4]^-$, H_2MoO_4 bzw. deren hydratisierten Formen beobachtete man einen sehr kleinen EFG (elektrischen Feldgradienten). Dieser ähnelt dem in der Verbindung $Al_2(MoO_4)_3$ gefundenen /BUT 83/, in der ausschließlich isolierte MoO_4 -Tetraeder vorliegen. Diese Komponente wurde im Fit mit einer Frequenzverteilung um $\omega=0$ MRad/s berücksichtigt. Als Maß für die Breite der Verteilung dient der Parameter Γ (HWHM=Halbwertsbreite bei halber Höhe). Dieser Wert konnte in Spektren, in denen dieser Anteil hinreichend groß ist, bestimmt werden.
- ii. Zwischen pH=5.5 und pH=6.5 beobachtete man hauptsächlich eine Komponente, die dieselben NQI (=Nuclear Quadrupole Interaction) -Parameter wie das APM-Ion $(Mo_7O_{24})^{6-}$ im

kristallinen Material /BUT 83/, $\omega=230$ MRad/s und $\eta=0.40$, besitzt. Diese wurden als fest vorgegebene Parameter angenommen.

- iii. Unterhalb $\text{pH}=4.0$ liegen verschiedene Polymolybdate mit größeren Anteilen nebeneinander vor /TYT 83/. Da sie nicht im einzelnen aufgelöst werden konnten, wurde hier als Summe aller eine mittlere Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz mit 100% Anteil und der Asymmetrieparameter η ermittelt.
- iv. Alle Frequenzen wurden ohne zusätzliche Linienverbreiterung ($\delta\omega=0$ MRad/s) gerechnet.
- v. Bei $\text{pH}=0.0$ enthält das Spektrum zusätzlich eine zweite Komponente mit endlichem Feldgradienten mit $\omega_2=1.1$ GRad/s und einem Anteil von $\alpha_2=26(6)\%$.

Bei $\text{pH}=7.0$ sind zwei unterschiedliche Auswertungen gleichberechtigt. Man kann das Spektrum mit einer einzigen breiten Verteilung von Feldgradienten zentriert um $\omega=0$ MRad/s beschreiben ($\Gamma=61(12)$ MRad/s (HWHM)), oder bereits einen Anteil $\alpha_1=10\%$ mit $\omega_1=229$ MRad/s, $\eta_1=0.4$ berücksichtigen; dadurch vermindert sich die zugehörige Breite der Frequenzverteilung um $\omega=0$ MRad/s auf $\Gamma=46(10)$ MRad/s (HWHM). Eine gleichzeitige Bestimmung aller relevanten Größen A_{22} , ω_1 , α_1 , δ_1 , η_1 und Γ ist wegen ihrer Korrelationen untereinander nicht möglich. Bei allen Tabellen ist folgendes zu beachten: Alle Daten, die ohne Zahlenwerte in Klammern als Fehler aufgeführt sind, wurden als nichtanpaßbare Parameter in der Auswertung vorgegeben. Dabei wurden die wesentlichen Parameter der Reihe nach als anpaßbare Parameter behandelt, ihre Werte berechnet und dann zur Berechnung anderer festgehalten. So konnte eine zu große Korrelation der einzelnen anpaßbaren Größen vermieden werden.

Die Eintageesspektren der gefrorenen Lösungen besitzen zur genauen Charakterisierung einzelner Frequenzkomponenten nicht genügend Zählrate. Deshalb wurde eine wässrige Lösung, wie sie bei der PF-Imprägnierung zum Erreichen einer theoretischen Monoschichtbeladung erforderlich ist (12% oder 0.25 m), genauer untersucht (Abb. A.5.1.2.2.b, 1.Bild v.o.). Sie zeigt bei 77 K folgende Kernquadrupolwechselwirkungsdaten:

$\omega_1=222$ MRad/s, $\eta_1=0.40$ mit einem Anteil von $\alpha_1=75(4)\%$. Im Datenfit wurde außerdem ein Anteil $\alpha_2=8(3)\%$ mit einer

Frequenzverteilung um $\omega=0$ mit einer Breite $\Gamma=35$ MRad/s (HWHM) berücksichtigt. Daneben existiert in der blauen Lösung ein Anteil von $\alpha_3=17(4)\%$ mit $\omega_2=850$ MRad/s. Beide Frequenzen wurden ohne zusätzliche Linienverbreiterung mit $\delta\omega_i=0$ MRad/s angenommen.

Tabelle T.5.1.1.2. : Kernquadrupolwechselwirkungsdaten gefrorener APM-Lösungen bei 77 K als

Funktion des pH-Wertes

pH	A_{22} [%]	Γ (HWHM) [MRad/s]	Anteil Γ [%]	ω_1 [MRad/s]	η	α_1 [%]
14	6.4 (2)	17 (4)	100			
11.5	6.4 (3)	20 (6)	100			
9.0	6.4 (3)	50 (13)	100			
≈ 7	5.9 (3)	61 (12)	100			
≈ 7	5.8 (3)	46 (10)	90	229	0.40	10
5.5	5.2 (2)	0 (13)	10	229	0.40	90
3.7	5.5 (3)			260	0.37	99 (4)
2.7	5.3 (2)			260	0.37	100
2.0	5.0			298 (18)	0.44 (8)	100
0.0	5.5			193 (8)	0.20	74 (6) ⁺

⁺ enthält zusätzlich eine Komponente $\omega_2 = 1.1$ Grad/s mit einem Anteil $\alpha_2 = 26(6)\%$

5.1.1.3.

Thermische Zersetzung von APM

Für den getrockneten und calcinierten Zustand der Katalysatorvorstufen leiten sich die zur Auswahl stehenden Verbindungen von zwei Strukturmodellen ab:

- i. Das Clustermodell, bei dem es Bereiche gibt, die von Isopolyanionen dreidimensional bedeckt sind, während der Rest des Trägers unbedeckt bleibt /WAN 80/.
- ii. Das Monoschichtmodell, bei dem eine ideale zweidimensionale gleichmäßige Bedeckung der Oberfläche angenommen wird /MAS 73/.

Beim zweiten Modell gelten isolierte MoO_4 -Polyeder /GIO 75/ als bevorzugtes Strukturmerkmal, während beim Clustermodell auch nach der Trocknung und Calcinierung Polymolybdatformen gefunden werden /WAN 83/, oder das Endprodukt ihrer thermischen Zersetzung, MoO_3 , angenommen wird /BHA 72, HAN 81/.

Zum Vergleich des Verhaltens von APM auf dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger bei der Calcinierung mit dem des ungetragenen APM's wurde das kristalline radioaktive Salz bei verschiedenen Temperaturen im trockenen Luftstrom für die Dauer von zwei Stunden (=Standardbedingungen für die Calcinierung) in einem Quarzrohr zersetzt, anschließend umgefüllt und bei 300 K gemessen. Die Darstellung der Spektren erfolgt in Abb.

A.5.1.1.3.. In den Fits wurden die NQI-Daten des bestrahlten, unbehandelten APM's als Edukt und des sublimierten MoO_3 als Endprodukt als feste Parameter eingegeben und die jeweiligen Anteile bestimmt. Da nur ein Teil des Materials zersetzt, der Rest nur getempert wird, konnte anders als im Spektrum des unbehandelten APM's ($\delta_1 \omega_1 = 62(2)$ MRad/s) bei Raumtemperatur hier nur eine sehr kleine Linienverbreiterung $\delta_1 \omega_1$ angenommen werden.

Verbindung 1: APM, $\omega_1 = 254$ MRad/s, $\eta_1 = 0.40$, $\delta_1 \omega_1 = 5$ MRad/s

Verbindung 2: MoO_3 , $\omega_2 = 203$ MRad/s, $\eta_2 = 1.00$, $\delta_2 \omega_2 = 4$ MRad/s

Zersetzungstemperatur [K]	Anteil 1 [%]	Anteil 2 [%]
473	77 ¹	23(7)
573	48	52(7)
673	40	60(5)
773	41	59(6)

Es ist zu erkennen, daß die Zersetzung nach dieser Zeitspanne auch bei der höchsten gewählten Temperatur noch unvollständig ist. Die Korngröße des kristallinen Materials ist jedoch mit Sicherheit höher als bei den Oberflächenadsorbaten, sodaß für diese eine weitgehende Zersetzung innerhalb der zweistündigen Calciniierung angenommen werden kann. Außerdem ist der Anteil des Ausgangsmaterials in diesen Messungen im Verhältnis zum entstehenden Produkt zu groß, da bei den beiden höheren Temperaturen gebildetes MoO_3 sublimiert und nach dem Umfüllen bei der anschließenden Messung fehlt.

5.1.1.4.

MoO_3

Bestrahlt man kristallines MoO_3 , ist es anschließend tiefblau gefärbt. Das TDPAC-Spektrum /VOG 82/ unterscheidet sich deutlich von dem des sublimierten Materials (vgl. Abb. A.5.1.1.4.a 1.Bild v.o. mit A.5.1.1.4.b 1.Bild v.u.) /VOG 82/. Diese Farbgebung beruht auf Sauerstoffleerstellen ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$), die Elektronen in unmittelbarer Nachbarschaft binden ($\text{V}_\text{O}^{\bullet}$, V_O). Werden Katalysatorvorstufen präpariert, bestrahlt und anschließend gemessen /VOG 82/, ist es wichtig, zeitabhängige Veränderungen dieser strahleninduzierten Defekte zu kennen, um sie bei der Charakterisierung von Molybdatformen berücksichtigen zu können. Dazu wurde die Anzahl der von Strahlenschädigungen betroffenen ^{99}Tc -Sonden und ihre zeitliche Veränderung an Luft untersucht. Die NQI-Parameter dieses Versuches sind in der folgenden Tabelle im einzelnen aufgeführt:

Zeit n. Bestr.	ω_1 [MRad/s]	η_1	$\delta_1 \omega_1$ [MRad/s]	α_1 [%]	ω_2 [MRad/s]	η_2	$\delta_2 \omega_2$ [MRad/s]	α_2 [%]
11-80h*	240(10)	1.0	14	54(6)	500	0.29(1)	55	40
80-125h	219(17)	1.0	13	59(5)	500	0.47(2)	63	41
125-139h	221(13)	1.0	13	57(4)	500	0.29(1)	25	43
125-250h	220(9)	1.0	13	58(3)	500	0.26(1)	25	42
250-320h	225(11)	1.0	14	57(4)	500	0.0(5)	25	43
125-320h	220(10)	1.0	14	57(4)	500	0.0(5)	25	43

* In diesem Spektrum ist eine zusätzliche Frequenzkomponente $\omega_3=920$ MRad/s mit einem Anteil $\alpha_3=6\%$ enthalten.

Man erkennt, daß der Hauptanteil α_1 im Schnitt eine höhere Frequenz als sublimiertes MoO_3 ($\omega=203$ MRad/s, $\eta=1.00$, /BUT 83/) aufweist. Daneben existieren zwei weitere Frequenzkomponenten: die erste ω_2 ändert ihre Frequenzlage und ihren Anteil α_2 im Beobachtungszeitraum kaum; dagegen verschwindet η_2 und eine weitere hochfrequente Komponente α_3 ist nach kurzer Zeit nicht mehr nachweisbar.

Da Folgeprodukte von Strahlenschädigungen sowohl im APM als auch in MoO_3 auftauchen und bei der Charakterisierung stören, ist es unbedingt erforderlich, bei der Katalysatorpräparation von bereits bestrahltem Material auszugehen, um durch Auflösen in Wasser den größten Teil dieser Störungen auszuschließen.

5.1.2. *Die Imprägnierung*

5.1.2.1. *Die Porenfüll-Imprägnierung*

Es wurde gezeigt, daß eine Charakterisierung von Molybdaten nach der Imprägnierung ebenso wie in Lösung möglich ist /VOG 82, 84/. Um konzentrationsabhängige Einflüsse der Lösungen auf die Produktzusammensetzung zu untersuchen, wurden APM-Lösungen verschiedener Konzentrationen verwendet. So wurden folgende theoretischen Beladungen erreicht: Mo3Al, Mo6Al, Mo9Al, Mo12Al* und Mo15Al (*Ergebnisse für diese Beladung entstammen einer anderen Versuchsserie und besitzen höhere statistische Genauigkeit). Nach der Imprägnierung mit den blauen Lösungen wurde eine unterschiedlich schnelle Entfärbung der feuchten Katalysatorvorstufen beobachtet. Mit wachsender Beladung sank die Geschwindigkeit der Aufhellung. Gleichzeitig bildete sich stets ein feiner Feuchtigkeitsfilm über dem festen Bodenkörper, obwohl die Lösungsmittelmenge, die für die PF-Imprägnierung erforderlich ist, genau eingehalten wurde. Die Ergebnisse der TDPAC-Messungen sind in Tabelle T.5.1.2.1.a zusammengefaßt. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung A.5.1.2.1.a(b) dargestellt. Bei der Auswertung der TDPAC-Daten wurden folgende Annahmen gemacht:

- i. Der Hauptanteil mit endlichem EFG besitzt als feste Parameter die Kernquadrupolwechselwirkungsdaten des adsorbierten APM's: $\omega_1 = 242$ MRad/s, $\eta_1 = 0.40$, eine zusätzliche Linienverbreiterung $\delta_1 \omega_1 = 12$ MRad/s. Diese Daten wurden aus der feuchten Mo12Al*-Vorstufe (Abb.A.5.1.2.1.a 2.Bild v.u.) bestimmt. Der Anteil dieser Komponente α_1 wurde als anpaßbarer Parameter bestimmt.
- ii. Aus einem Spektrum mit hoher statistischer Genauigkeit (Abb. A.5.1.2.1.a 2.Bild v.u.) wurde auch der zweite Anteil mit einer Frequenz $\omega_2 = 700$ MRad/s, $\eta_2 = 0.0$ und $\delta_2 \omega_2 = 35$ MRad/s ermittelt und seine Frequenzlage in allen Spektren als konstant angenommen. Auch ihr Anteil α_2 wurde als anpaßbare Größe behandelt.
- iii. Die Frequenzkomponente mit nahezu verschwindendem Feldgradienten wurde mit einer Verteilungsfunktion um $\omega = 0$ MRad/s und einer Breite $\Gamma = 20$ MRad/s (HWHM) ausgewertet. Die Breite dieser Verteilung, die nur ca. 15%

der experimentellen Linienbreite ausmacht, wurde einem Lösungsspektrum bei pH=11.5 (Tab. T.5.1.1.2.) entnommen, in dem diese Komponente ausschließlich auftaucht und genau bestimmt werden konnte. Dieser Frequenzanteil ist somit $1-\alpha_1-\alpha_2$.

Als freie Parameter wurden im Fit die Anisotropie und die relativen Anteile dieser einzelnen Frequenzkomponenten ermittelt. Falls der Adsorptionsgrad 100% betragen würde, könnte aus den erhaltenen Spektren das Verhältnis zwischen polymeren und monomeren Anteilen sofort bestimmt werden. Verbleibt jedoch ein Rest in Lösung, ist diese Zuordnung falsch, da auch Anteile mit endlichem EFG in Lösung (schnelle Taumelbewegung) keine meßbare Wechselwirkung zeigen. Durch Messungen bei Raumtemperatur (300 K) und 77 K läßt sich dieser in Lösung verbleibende Anteil sofort bestimmen; außerdem wird durch den Vergleich der Messungen bei diesen beiden Temperaturen der Adsorptionsgrad bestimmbar. Die Probengeometrie war in beiden Fällen identisch, da auch die Messung bei RT im Glasdewar durchgeführt wurde. In der Tabelle T.5.1.2.1.a ist zu erkennen, daß die Anteile α_2 bei konstanter Beladung aber verschiedenen Temperaturen variieren. Dieser Anteil α_2 , der als Folge von Strahlenschädigungen auftritt, ändert sich im Laufe der Zeit. Seine Größe hängt davon ab, welche der beiden Messungen als erste ausgeführt wurde. Wurde mit der Messung bei Raumtemperatur begonnen, sank α_2 während dieser Messung bereits und blieb bei 77 K dann konstant. War die Reihenfolge umgekehrt, trat dieses "Annealing" erst später auf. Die Reihenfolge der Messungen ist jedoch in der Tabelle durch Größenvergleich der Werte für A_{22} bestimmbar. Da die Probenaktivität mit der Zeit abnimmt, wurde zwischen den Messungen der Abstand zwischen Strahlungsquelle und Detektor verkleinert, um die Zählrate konstant zu halten. Mit abnehmendem Abstand sinkt der Wert von A_{22} (wachsender Raumwinkel). Durch Vergleich der α_2 -Werte mit denen für A_{22} ist die Reihenfolge der Messungen ablesbar. Da in isolierten Polyedern Strahlenschädigungen sofort ausheilen (basische Lösungen), muß der Anteil α_2 von polymolybdatartigen Formen herrühren. Deshalb wird zur Bestimmung der Anteile $\alpha_{300\text{K}}$ und $\alpha_{77\text{K}}$ mit endlichem EFG die Summe $\alpha_1+\alpha_2$ gebildet. Die Ergeb-

nisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt und in Abbildung A.5.1.2.1.c dargestellt.

Anteile feuchter Katalysatoren mit endlichem EFG bei der
PF-Imprägnierung

Beladung [%]	T [K]	Summe $\alpha=\alpha_1+\alpha_2$ [%]
3	300	38(2)
3	77	33(4)
6	300	37(4)
6	77	61(3)
9	300	69(2)
9	77	74(3)
12	300	73(2)
12	77	83(4)
15	300	80(2)
15	77	77(4)

Die Werte α_{300K} und α_{77K} für dieselben Beladungen sind sehr ähnlich. Man erkennt daraus, daß der in Lösung verbleibende Anteil sehr gering ist.

Die zeitabhängigen Änderungen der hochfrequenten Komponente α_2 , sowie der kleine verbleibende Rest von Polymolybdat in Lösung bei allen untersuchten feuchten Vorstufen, lassen darauf schließen, daß bei der PF-Imprägnierung eine Zeitspanne von mehr als einem Tag erforderlich sein konnte, um vollständige Beladung und stationäre Verteilung der Molybdatspezies zu erzielen. Deshalb wurde exemplarisch für eine Mo12Al-Vorstufe die Veränderung der Molybdatverteilung im Laufe einiger Tage bei Raumtemperatur untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle T.5.1.2.1.c aufgeführt, die zugehörigen Spektren sind in Abbildung A.5.1.2.1.d dargestellt; in Abbildung A.5.1.2.1.e sind die einzelnen Frequenzanteile und ihre zeitliche Veränderung gezeigt. Die erzielten Veränderungen waren sehr gering, deshalb wurde das Experiment mit einer zweiten Probe wiederholt, wobei dasselbe Ergebnis erzielt wurde. Da sich am ersten Tag jedoch stets ein Flüssigkeitsfilm aus "überschüssigem" Lösungsmittel gebildet hatte, wurde die Adsorption von Feuchtigkeit aus der Luft als Ursache angenommen. Um dies zu testen, wurde die Wasserspeicherfähigkeit von

frisch getrocknetem γ - Al_2O_3 (12 Stunden bei 773 K) untersucht. Hierzu wurde die Wassermenge bestimmt, die das γ - Al_2O_3 aufnehmen kann und nach außen hin dennoch "trocken" ohne überstehenden Wasserfilm erscheint.

Menge m an Al_2O_3 [mg]	Menge $\Delta m \text{ H}_2\text{O}$ [mg]	$\Delta m/m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$
250	222.5	0.8900
500	436.8	0.8736
750	722.4	0.9632
1000	921.8	0.9278

Der Mittelwert beträgt 0.9137

Bei den vorliegenden Katalysatorpräparationen wurden 565 μl H_2O und 630 mg Al_2O_3 eingesetzt; $\Delta m/m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ entspricht hier 0.8968. Das auf diese einfache Art ermittelte Verhältnis und damit das für Wasser verfügbare Porenvolumen entspricht somit ziemlich genau der eingesetzten Menge an Imprägnierungslösung. Jetzt wurden die Imprägnierung und Äquilibrierung einer Mo12Al-Katalysatorvorstufe mit einem genauso vorbehandeltem Trägermaterial untersucht. Die Ergebnisse der TDPAC-Daten sind ebenfalls in Tabelle T.5.1.2.1.c aufgeführt und die Spektren in Abbildung A.5.1.2.1.f dargestellt; die zeitliche Veränderung der Frequenzanteile zeigt Abbildung A.5.1.2.1.g. In diesem Fall steht kein Feuchtigkeitsfilm über; auf die Zusammensetzung der Frequenzanteile und deren zeitliche Veränderung hat dies jedoch keinen Einfluß. Äquilibrierungen können auch hier im wesentlichen nicht beobachtet werden.

Tabelle T.5.1.2.1.a : Kernquadrupolwechselwirkungsdaten feuchter PF-imprägnierter MoAl-Katalysatoren

Beladung [%]	T [K]	A_{22} [%]	Γ (HWHM) [MRad/s]	Anteil Γ [%]	ω_1 [MRad/s]	$\delta_{1\omega_1}$ [MRad/s]	η_1	α_1 [%]	ω_2 [MRad/s]	$\delta_{2\omega_2}$ [MRad/s]	α_2 [%]
3	300	7.4(1)	20	62(2)	242	12	0.40	25(2)	700	35	13(2)
3	77	5.9(3)	20	67(5)	242	12	0.40	31(4)	700	35	2(4)
6	300	6.5(3)	20	63(4)	242	12	0.40	28(4)	700	35	9(4)
6	77	6.4(2)	20	39(3)	242	12	0.40	48(3)	700	35	13(3)
9	300	8.1(2)	20	31(2)	242	12	0.40	41(2)	700	35	28(2)
9	77	6.2(2)	20	26(2)	242	12	0.40	56(3)	700	35	18(3)
12 ⁺	300	8.4(2)	20	27(1)	242	24	0.40	44(2)	700	35	29(2)
12 ⁺	77	6.4(3)	20	17(3)	242	12	0.40	66(5)	700	35	17(4)
12 ⁺⁺	77	6.4(3)	20	15(3)	242	24	0.40	70(5)	700	35	15(4)
15	300	8.1(2)	20	20(2)	242	12	0.40	51(2)	700	35	29(2)
15	77	6.6(3)	20	23(3)	242	12	0.40	60(5)	700	35	17(4)

⁺Diese Proben stammen aus einer anderen Versuchsreihe und besitzen höhere statistische Genauigkeit

⁺⁺Beide Werte für $\delta_{1\omega_1}$ in den Auswertungen ergeben Resultate gleicher Güte

Tabelle T.5.1.2.1.c : Equilibrierungsverhalten feuchter PF-imprägnierter Mo12Al-Katalysatoren

Tag	Spez. Vorbeh. d. Trägers	A ₂₂ [%]	Γ (HWHM) [MRad/S]	Anteil Γ [%]	ω_1 [MRad/s]	$\delta_1 \omega_1$ [MRad/s]	η_1	α_1 [%]	ω_2 [MRad/s]	$\delta_2 \omega_2$ [MRad/s]	α_2 [%]
1.	Nein	8.7(4)	20	28(3)	242	12	0.40	45(4)	700	35	27(4)
2.	Nein	7.9(4)	20	34(3)	242	12	0.40	53(5)	700	35	13(4)
3.	Nein	8.5(6)	20	28(5)	242	12	0.40	51(6)	700	35	21(6)
1.-3.	Nein	8.4(3)	20	30(2)	242	12	0.40	49(3)	700	35	21(2)
1.	Nein	7.1(4)	20	36(4)	242	12	0.40	45(5)	700	35	13(5)
2.	Nein	7.0(4)	20	28(4)	242	12	0.40	50(5)	700	35	22(5)
3.	Nein	6.4(4)	20	24(4)	242	12	0.40	47(6)	700	35	29(5)
1.	Ja	8.8(4)	20	27(3)	242	12	0.40	53(4)	700	35	20(4)
2.	Ja	8.6(5)	20	35(4)	242	12	0.40	48(5)	700	35	17(5)
1.+2.	Ja	8.7(3)	20	30(3)	242	12	0.40	51(4)	700	35	19(4)
3.	Ja	8.7(4)	20	32(3)	242	12	0.40	44(4)	700	35	24(4)
4.	Ja	7.9(3)	20	28(3)	242	12	0.40	51(4)	700	35	21(4)
3.+4.	Ja	8.2(3)	20	30(2)	242	12	0.40	48(3)	700	35	22(3)
1.-3.	Ja	8.5(3)	20	24(3)	242	12	0.40	52(4)	700	35	24(5)
4.	Ja	8.3(3)	20	20(2)	242	12	0.40	47(4)	700	35	33(3)
1.-4.	Ja	8.5(3)	20	22(2)	242	12	0.40	50(3)	700	35	28(3)

5.1.2.2. *Gleichgewichtsadsorptionen*

Allen feuchten bisher untersuchten Katalysatorvorstufen ist ein höherer Anteil der Frequenzkomponente zentriert um $\omega=0$ MRad/s als in der zugehörigen Imprägnierungslösung gemeinsam. Diese Produktverschiebung ist in Lösung nur durch pH-Wert-änderungen möglich. Bei der PF-Imprägnierung sind pH-Messungen, da keine Lösung übersteht, nicht möglich. Aus diesem Grund wurde nun das Lösungsmittelvolumen soweit erhöht, daß eine pH-Messung in der überstehenden Lösung möglich war. Diese Bedingungen sind der EA-Imprägnierung nachempfunden; die Konzentration ist gegenüber der PF-Methode unverändert. Dann wurde die pH-Verschiebung bestimmt, die durch Al_2O_3 -Zusatz hervorgerufen wird. Zu entionisiertem Wasser ($\text{pH}=6,3(3)$) und wässrigen APM-Lösungen ($\text{pH}=5,5(5)$) verschiedener Konzentrationen (4%, 6% und 12% bzgl. der Katalysatorbeladung bei der vergleichbaren PF-Imprägnierung) wurden jeweils verschiedene Bruchteile (10%, 20%, 30% und 40%) der bei der PF-Imprägnierung erforderlichen Menge an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gegeben und die relative pH-Verschiebung in der überstehenden Lösung nach 4h bzw. 3d gemessen. Die 40%-ige Menge an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ stellt dabei das Maximum an Trägermaterial dar, bei dem der pH-Wert in Lösung mit der Glaselektrode (Pt-H/Pt) noch hinreichend zuverlässig gemessen werden konnte. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgelistet und in Abbildung A.5.1.2.2.a dargestellt. Diese Messungen wurden an beiden γ -Kaskaden gleichzeitig durchgeführt.

Relative pH-Verschiebungen bei Zusatz von γ - Al_2O_3 zu
APM-Lösungen:

4h Aquilibrierungsdauer:

Konzentration γ - Al_2O_3	-APM	0% (H_2O)	4%	6%	12%
10%	$\Delta\text{pH} =$	1.40	0.64	0.56	0.58
20%	$\Delta\text{pH} =$	1.59	1.18	0.76	0.80
30%	$\Delta\text{pH} =$	1.72	1.28	1.29	1.27
40%	$\Delta\text{pH} =$	1.86	1.46	1.37	1.43

3d Aquilibrierungsdauer:

10%	$\Delta\text{pH} =$	1.45	1.25	0.97	0.92
20%	$\Delta\text{pH} =$	1.52	1.36	1.33	1.18
30%	$\Delta\text{pH} =$	1.72	1.40	1.47	1.53
40%	$\Delta\text{pH} =$	1.93	1.72	1.41	1.55

Unter denselben Präparationsbedingungen (40% Al_2O_3 bzgl. der PF-Methode) wurden nun Imprägnierungen mit wässrigen Lösungen verschiedener Konzentration wie bei der PF-Imprägnierung (3,6,9,12,15%) durchgeführt, deren Ausgangsmaterial (APM) jedoch vorher bestrahlt worden war. Der zeitliche Verlauf der Farbveränderungen bestätigte die vorher aufgeführten pH-Messungen. Alle reinen Imprägnierungslösungen waren, gestuft nach ihrem Gehalt an Molybdän, unterschiedlich intensiv blau gefärbt. Vergleicht man diese Proben mit jenen, in denen Lösung und feuchter Bodenkörper nebeneinander vorlagen, wurde eine unterschiedlich schnelle Entfärbung in beiden Bereichen sichtbar. Die überstehende 3%-Lösung war bereits nach fünf Minuten farblos; die 15%-ige benötigte dafür immerhin noch zweieinhalb Stunden. Für alle anderen Konzentrationen wurden Zeiten beobachtet, die dazwischen lagen. Die Aufhellung der Blaufärbung bei den feuchten Trägermaterialien erfolgte jeweils deutlich langsamer als in der überstehenden Lösung. Die Zeitdauer, innerhalb der die Entfärbung stattfand, ist mit denen der reinen Vergleichslösungen weitgehend identisch.

Der unmittelbare Vergleich der reinen gefärbten Lösungen mit den pH-Messungen liefert folgende Zusammenhänge:

- i. bei verdünnten Lösungen wird durch Zusatz von Al_2O_3 der pH-Wert in der überstehenden Lösung verändert. Dies führt zu einer beschleunigten Aufhellung (Dekondensation von polymolybdatartigen Anteilen und damit verbundenen Reoxidation von strahlungsbedingten Sauerstoffleerstellen).
- ii. Mit zunehmender Konzentration nimmt dieser Effekt ab.
- iii. Die unterschiedlich schnelle Entfärbung zwischen feuchtem Festkörper und überstehender Lösung läßt auf unterschiedliche Molybdatkonzentration in beiden Bereichen schließen.

Für zwei charakteristische Bereiche hoher und niedriger Beladung (3% und 12%) wurden nun unter diesen Präparationsbedingungen der EA-Imprägnierung zwei feuchte Katalysatoren hergestellt.

Bei diesen Imprägnierungen ist in der Molybdatlösung eine Produktverschiebung infolge sich ändernden Lösungs pH's möglich. Bei der hier durchgeführten EA-Imprägnierung betrug der verwendete Lösungsmittelüberschuß nur die zweieinhalbfache Menge, verglichen mit der PF-Methode, während sonst diese Präparationstechnik mit beträchtlichem Lösungsmittelüberschuß durchgeführt wird /WAN 82/. Man hat in den vorliegenden Messungen den Vorteil, daß die Ergebnisse beider Verfahren (PF und EA) direkt einander gegenübergestellt werden können, da die Konzentration und das Pufferverhalten der Lösung die gleichen wie beim PF-Verfahren sind. Konzentrationsveränderungen durch Adsorption beeinflussen hier die Produktzusammensetzung in Lösung stärker, pH-Einflüsse geringer als in Imprägnierungslösungen mit großem Mengenüberschuß aber deutlich geringerer Konzentration.

Nach ca. 1 Stunde Aquilibrierungsdauer wurde die Lösung vom Festkörper abzentrifugiert und beides, Lösung und feuchter Bodenkörper bei 77 K aufbewahrt und gemessen. Im Fall der 3%-igen Lösung war nach dieser Zeit die Adsorption nahezu vollständig, dies zeigte die geringe γ -Aktivität der überstehenden Lösung; bei der 12%-igen Lösung war dies nicht der Fall. Deshalb wurde der Ansatz mit der höheren Konzentration bei einer auf 18 h ausgedehnten Zeit zur Gleichge-

wichtseinstellung wiederholt. Im Anschluß daran wurde durch eine Raumtemperaturmessung dieser Probe der Adsorptionsgrad bestimmt. Er betrug 90%. Zur Kontrolle wurde die EA-Imprägnierung mit 18h Äquilibrierungsdauer noch aus basischer Lösung bei pH=9.0 wiederholt. Durch Vergleich der Zählraten (=Aktivitäten) von Lösung ($\gamma_{L\text{ss}}$) und feuchtem Festkörper (γ_{FK}) nach der Äquilibrierung konnte die vom Al_2O_3 aufgenommene Molybdatmenge relativ zu der in Lösung verbleibenden für den Fall der wässrigen und basischen 12%-igen Imprägnierungslösung nach 18 h Gleichgewichtseinstellung bestimmt werden. Im ersten betrug das Verhältnis der γ -Aktivitäten $\gamma_{FK}/\gamma_{L\text{ss}}=2:1$, während im zweiten sich dieses Verhältnis $\gamma_{FK}/\gamma_{L\text{ss}}=2:3$ beinahe umkehrte.

Die TDPAC-Ergebnisse sind in Tabelle T.5.1.2.2. aufgeführt und die zugehörigen Spektren in Abbildung A.5.1.2.2.b(c) dargestellt. Die Anteile der einzelnen Frequenzkomponenten sind außerdem in Abbildung 5.1.2.2.e gesondert dargestellt.

Nach einer Stunde Gleichgewichtseinstellung sind die Produktzusammensetzungen in der überstehenden Lösung und in der feuchten Mo12Al -Katalysatorvorstufe (Abb. A.5.1.2.2.e) im wesentlichen identisch. In Lösung zeigt die endliche Frequenzkomponente ω_1 (Abb. A.5.1.2.2.b, 2.Bild v.o.) dieselben NQI-Daten wie frisch gefälltes kristallines APM /BUT 83/; die feuchte Vorstufe (Abb. A.5.1.2.2.b, 3.Bild v.o.) besitzt mit einer Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz $\omega_1=249$ MRad/s und $\eta_1=0.26$ geringfügig andere Werte. Bei 3% Konzentration in der Ausgangslösung findet man auf dem feuchten Träger (Abb. A.5.1.2.2.b, 1.Bild v.u.) drei Frequenzkomponenten; Der größte Anteil von 56(8)% zeigt eine Verteilung der Frequenzen um $\omega=0$ MRad/s sowie einen geringen Anteil $\alpha_1=30(2)\%$ mit einem verhältnismaßig hohen $\omega_1=325(11)$ MRad/s. Daneben enthält das Spektrum noch einen weiteren Anteil $\alpha_2=14\%$ mit einer zugehörigen Wechselwirkungsfrequenz $\omega_2=1400$ MRad/s. In der zugehörigen Lösung (Abb. A.5.1.2.2.b, 2.Bild v.u.) ist nur noch eine Frequenzverteilung um $\omega=0$ MRad/s mit einer Breite $\Gamma=162(8)$ MRad/s (HWHM) zu finden (Abb. A.5.1.2.2.e). In allen Spektren, in denen Anteile mit endlichen Feldgradienten (polymolybdatartig) gefunden werden, sind relativ hohe Anteile α_2 (Defekte) mit Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenzen

$\omega \approx 1.0-1.4$ Grad/s zu beobachten. Da die Zeit zur Gleichgewichtseinstellung (Ausheilung von strahleninduzierten Defekten) nur eine Stunde betrug, stellen diese Anteile α_2 weitgehend die Anfangskonzentration dieser Defekte in Lösung dar. Nach 18 h-Gleichgewichtseinstellung ist die hochfrequente Komponente weitgehend verschwunden. In der überstehenden wässrigen Lösung (Abb. A.5.1.2.2.c, 1.Bild v.o.) wird nur noch ein kleiner Anteil mit endlichem Feldgradienten (Abb. A.5.1.2.2.e) wie im APM gefunden; bei dem kleinen Anteil $\alpha_1=16(2)\%$ (Abb. A.5.1.2.2.e) ist der Asymmetrieparameter η_1 nicht mehr bestimmbar. Die zugehörige feuchte Vorstufe (Abb. A.5.1.2.2.c, 2.Bild v.o.) zeigt abweichend gegenüber gefälltem APM eine größere zusätzliche Linienverbreiterung $\delta_1, \omega_1=23$ MRad/s und einen kleineren Asymmetrieparameter $\eta_1=0.28(2)$. Aus dem Frequenzanteil $\alpha_1=63(1)\%$ (Abb. A.5.1.2.2.e) und seiner Lage $\omega=251(4)$ MRad/s mit $\eta_1=0.35(2)$ ist zu erkennen, daß polymolybdatartige Oberflächenadsorbate auch bei den EA-Imprägnierungen und hinreichend langen Äquilibrierungszeiten erhalten bleiben.

Bei Verwendung einer basischen Imprägnierungslösung wird neben einem kleinen Anteil $\alpha_1=10\%$ mit bemerkenswert hohem EFG ($\omega_1=534(23)$ MRad/s) auf der feuchten Katalysatorvorstufe (Abb. A.5.1.2.2.c, 1.Bild v.u.) als auch in der zugehörigen Lösung (Abb. A.5.1.2.2.c, 2.Bild v.u.) wie erwartet nur eine Frequenzverteilung um $\omega=0$ MRad/s (Abb. A.5.1.2.2.e) beobachtet.

Tabelle T.5.1.2.2. : Kernquadrupolwechselwirkungsdaten feuchter EA-impregnierter MoAl-Katalysatoren

Nach einer Stunde Gleichgewichtseinstellung:

Konz. APM- Lös. [%]	T [K]	A ₂₂ [%]	Γ (HWHM) [MRad/s]	Anteil Γ [%]	ω ₁ [MRad/s]	δ ₁ ω ₁ [MRad/s]	η ₁	α ₁ [%]	ω ₂ [MRad/s]	δ ₂ ω ₂ [MRad/s]	α ₂ [%]	Phase
12	77	7.0	35	0	232	23	0.40	77(2)	1050	0	23	Lösung
12	77	6.9	50	3	249	15	0.26	76(2)	1260	0	20	f. Kat.
3	77	6.6	47(4)	100								Lösung
3	77	8.0	162(8)	56	325(11)	16	0.0	30(2)	1400	0	14	f. Kat.

Nach 18 Stunden Gleichgewichtseinstellung:

12	77	8.2	81	80	232	0	0.0	16(2)	1050	0	4	Lösung
12	77	6.8(1)	0	0	232(5)	23	0.28(2)	89(1)	0	0	11	f. Kat.
12	300	7.5(1)	70	35	251(4)	5	0.35(2)	63(1)	0	0	2	f. Kat.
12 ⁺	77	7.6	26	90	534(23)	0	0.0	10	0	0	0	Lösung
12 ⁺⁺	77	6.9	25(2)	100	0	0	0.0	0	0	0	0	Lösung
12 ⁺	77	8.1	45(2)	80	255	0	0.0	20	0	0	0	f. Kat.

⁺Bei dieser Imprägnierung war das pH in der Lösung pH=9.0

"Beide Varianten bei der Auswertung liefern Resultate gleicher Güte

5.1.3. *Der getrocknete und calcinierte Mo12Al-Katalysator*

5.1.3.1. *Trocknung bei 393 K*

Die getrocknete Katalysatorvorstufe ist in der Literatur nur selten beschrieben, da sie sich zu wenig von feuchtem Material unterscheidet. Während der Trocknung wird der Hauptteil des anhaftenden Wassers entfernt. Die milden Trocknungsbedingungen verhindern dabei Siedeverzüge. Die Messung wurde anders als bei einem früher durchgeführten Versuch /VOG 82/ nicht bei 393 K, sondern bei 77 K durchgeführt, um so durch direkten Vergleich den in Lösung verbleibenden Anteil an polymolybdatartigen Formen zu erhalten. Das Spektrum ist in Abbildung A.5.1.3.1. (oben) dargestellt; es zeigt im wesentlichen die NQI-Parameter des APM, $\omega_1=232$ MRad/s, $\eta_1=0.40$, $\delta_1\omega_1=23$ MRad/s mit einem Anteil von $\alpha_1=88\%$, sowie eine zweite Komponente mit $\omega_2=950$ MRad/s und einem Anteil $\alpha_2=12\%$. Es ist bemerkenswert, daß der hochfrequente Anteil auch nach der Trocknung noch nicht verschwunden ist. Da ein Teil der strahleninduzierten Defekte auch hier noch erhalten bleibt, zeigt dies die enorme Stabilität der polymolybdatartigen Oberflächenadsorbate an.

5.1.3.2. *Calcinierung bei 773 K*

Bei der Calcinierung wird der größte Teil des restlichen Wassers entfernt; außerdem findet die Zersetzung des salzartigen Materials unter NH_3 -Freisetzung zur endgültigen oxidischen Vorstufe statt. Dabei ist das Material gelb gefärbt. Nach dieser zweistündigen Calcinierung wird die Raumtemperaturmessung durchgeführt. Die Darstellung des zugehörigen Spektrums erfolgt in Abbildung A.5.1.3.1. (unten). Der Hauptanteil aller ^{99}Tc -Sonden $\alpha_1=83(1)\%$ zeigt eine Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz $\omega_1=197$ MRad/s und einen Asymmetrieparameter $\eta_1=0.21$. Der Rest mit einem Anteil $\alpha_2=17\%$ zeigt keinen endlichen Feldgradienten. Diese Art der Spektrenauswertung führt zu noch besseren Ergebnissen als die frühere mit $\omega_1=196(6)$ MRad/s, $\eta_1=0.31$, $\alpha_1=89(2)\%$ und einer zweiten Frequenzkomponente

$\omega_2 = 644(21)$ MRad/s mit einem Anteil von $\alpha_2 \approx 17\%$ /VOG 84/.

5.1.4.

Die Nachimprägnierung

Durch dieses Verfahren wird eine weitere katalytisch aktive Komponente in die oxidische Vorstufe eingebracht. Diese recht zeitaufwendige Methode wird stets angewendet, wenn durch Coimprägnierung die gewünschte Beladung nicht erzielt werden kann. Falls diese zweite Komponente die Katalysatoraktivität und -selektivität erhöht, spricht man von einem Promotor. Seine Wirkung ist noch weitgehend ungeklärt. Es ist aber auch möglich, daß durch die Nachimprägnierung eine neue Klasse von Katalysatoren erschlossen wird, wie dies bei der Kaliumnachbehandlung /MRO 83/ zur Herstellung schwefelresistenter WGS- (Water-Gas-Shift) Katalysatoren der Fall ist.

5.1.4.1.

Nickel-promotierte Systeme

Die Nachimprägnierung mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung im atomaren Mengenverhältnis $\text{Mo}:\text{Ni} \approx 2:1$, die zu einer Beladung $\text{Ni}_3\text{Mo}_{12}\text{Al}$ führt und anschließende zweistündige Calcinierung bei 773 K, bewirken das Erscheinen zweier Frequenzkomponenten im TDPAC-Spektrum (Abb. A.5.1.4., 1.Bild v.o.): Die Hauptmenge mit einem Anteil $\alpha_1 = 62\%$ hat eine Wechselwirkungsfrequenz $\omega_1 = 224(7)$ MRad/s, eine zusätzliche Linienverbreiterung $\delta_1 \omega_1 = 11$ MRad/s und ein $\eta_1 = 0.40$; der Rest von $\alpha_2 = 38(2)\%$ besitzt eine mittlere Frequenz zentriert um $\omega_2 = 800$ MRad/s und eine zusätzliche Linienbreite $\delta_2 \omega_2 = 40$ MRad/s. Das Verhältnis der beiden Anteile α_1 und α_2 ähnelt dem atomaren Mengenverhältnis $\text{Ni}:\text{Mo}$. Die beobachtete Wechselwirkungsfrequenz ω_1 liegt näher bei der des kristallinen APM's (Kap. 5.1.1.1.), als bei jener, die im calcinierten Zustand ohne Promotor gefunden wird (Kap.5.1.3.2.).

5.1.4.2. *Kalium-nachbehandelte Vorstufen*

Während die Ni-promotierten Mo-Katalysatoren sich hauptsächlich durch Erhöhung der Aktivität bei der HDS-Reaktion und Toleranz gegenüber stickstoffhaltigen organischen Bestandteilen auszeichnen, ist die Wirkung von Alkaliionen in der heterogenen Katalyse manigfaltiger. In Analogie zur HDS von schwefelhaltigen Schwerölen werden heterogene Alkalipromotierte Molybdatsysteme als schwefelresistente WGS-Katalysatoren eingesetzt /KAN 84/. Einerseits kann so der zusätzlich erforderliche Wasserstoff zur optimalen CO-Hydrogenierung bereitgestellt werden, da das aus Koks und Wasser gebildete Gemisch CO/H₂ in einem für diese Reaktion ungünstigen Verhältnis von 1:1 anfällt; gleichzeitig besitzt der Katalysator hohe Schwefeltoleranz, wodurch eine Untersuchung dieser Katalysatoren im Rahmen dieser Arbeit gerechtfertigt wird. Die weiteren vielseitigen Anwendungen von Systemen mit einem zusätzlichen Alkalianteil können einem Übersichtsartikel entnommen werden /MRO 83/.

Die Nachimprägnierung mit K₂CO₃-Lösung wurde unter PF-Bedingungen mit Lösungen zweier verschiedener Konzentrationen im atomaren Verhältnis K:Mo=0,4 bzw. 0,8 durchgeführt und ergaben nach der Trocknung bei 393 K K₆Mo₁₂Al- bzw. K₁₂Mo₁₂Al-Katalysatoren. Die Spektren sind in Abbildung A.5.1.4. (2. und 3. Bild, v.o.) dargestellt. Im Fall der niedriger konzentrierten Kaliumlösung zeigt ein Anteil $\alpha_1=58\%$ des Molybdäns eine Frequenzverteilung um $\omega_1=0$ MRad/s mit einer Breite von $\Gamma=58$ MRad/s (HWHM), der Rest $\alpha_2=42\%$ besitzt eine diskrete Frequenz $\omega_2=186(7)$ MRad/s und $\eta_2=0,0$; diese Frequenz ähnelt bis auf den Wert η_2 weitgehend den Werten der diskreten Frequenzkomponente einer Mo₁₂Al-Vorstufe im calcinierten Zustand (Kap. 5.1.3.2.). Im andern Fall wird nur eine Frequenzverteilung um $\omega_1=0$ MRad/s mit einer Breite $\Gamma=65(1)$ MRad/s (HWHM) gefunden. Letzteres Spektrum ist bei gleicher Güte auch mit einem zusätzlichen Anteil $\alpha_2=18(2)\%$ einer Frequenzkomponente zentriert um $\omega_2=380$ MRad/s und einer Frequenzverteilung um $\omega_1=0$ MRad/s mit einer Breite $\Gamma=50$ MRad/s (HWHM) auszuwerten. Die Nachbehandlung mit K₂CO₃-Lösung führt in Abhängigkeit des atomaren K/Mo-Verhältnisses zu einer teilweisen bzw. vollständigen Depolymerisation des Polymolybdats.

5.2. *Reduzierte und sulfidierte Systeme*

5.2.1. *Modellsysteme*

Für die sulfidierte Form des Katalysators werden hauptsächlich Molybdänoxisulfide, die in Substanz sehr schwierig definiert herzustellen sind, und die verschiedenen Formen des MoS_2 als Modelle angenommen. Daneben gelten MoS_4 -artige isolierte Verbindungen ebenfalls als denkbar. Die Existenz von MoS_3 im sulfidischen Katalysator ist noch nicht gesichert. Es werden ausschließlich statische Wechselwirkungen bei den untersuchten sulfidischen Modellsystemen beobachtet.

5.2.1.1. *MoS_2 Einkristalldaten*

Für die Katalyse ist eine derartige Verbindung nicht von großer Bedeutung. TDPAC-Messungen an einem MoS_2 -Einkristall existieren bislang jedoch noch nicht. Da die Struktur des MoS_2 bekannt ist, sollte durch Messung in den verschiedenen Orientierungen bzgl. der Detektorebene die Bestimmung der gemischten und höheren A_{kk} -Terme (A_{24} , A_{42} und A_{44} , Kap. 3.1.) möglich sein. Die Messungen wurden an beiden γ -Kaskaden gleichzeitig ausgeführt. Für einen MoS_2 -Einkristall (in Abb. A.5.2.1.1. zeigt der breite Pfeil die Orientierung von V_{1z} bzgl. der Position der einzelnen Detektoren in der Ebene, symbolisiert durch die gekreuzten Pfeile, an) bei Raumtemperatur und vorgegebener Frequenz $\omega=112 \text{ MRad/s}$ /BUT 83/ mit einem Anteil $\alpha=100\%$ wurden folgende Werte a_i ermittelt:

V_{1z} waagr. (1.) V_{1z} senkr. (2.) V_{1z} $45^\circ/45^\circ$ (3. Bild v.o.)
zur Detektorebene

$a_0 = 0.084(7)$	$0.140(12)$	0.153
$a_1 = 0.367(12)$	$0.643(20)$	0.359
$a_2 = 0.522(7)$	$0.069(16)$	0.315
$a_3 = 0.000$	$0.129(10)$	0.159

Die Werte a_i in den einzelnen Orientierungen sind nicht mit der ebenen Schichtstruktur dieser Verbindung (mit

Molybdän trigonal prismatisch umgeben von Schwefel) vereinbar. a_1 sollte sehr klein werden, wenn V_{12} waagrecht in der Detektorebene liegt; außerdem sollte a_3 nahezu Null werden, falls V_{12} senkrecht auf der Detektorebene steht. Dadurch ist die gewünschte Bestimmung der Terme A_k nicht möglich. Mit den üblicherweise auftretenden Defekten ist diese Abweichung nicht zu erklären; entweder war dieser Einkristall ein "Zwilling", oder die Schichten aus Molybdän und Schwefel sind nicht eben, wie die Struktur dies erfordert. Bildet man aus diesen Daten für die einzelnen Orientierungen ein Summenspektrum ("rekombiniertes Pulverspektrum"), ist zur Beschreibung eine zusätzliche Linienbreite von $\delta\omega=21(1)$ MRad/s erforderlich (Abb. A.5.2.1.1., 1. Bild v.u.). Folgende Werte der a_i 's werden berechnet:

$a_0 = 0.062(9)$, $a_1 = 0.446(16)$, $a_2 = 0.507(8)$ und $a_3 = 0$. Der Wert a_3 wird dabei wegen der Korrelation der andern freien Parameter (a_0 , a_1 und a_2) untereinander auf den Wert Null festgesetzt.

5.2.1.2.

Polykristallines MoS₂

Polykristallines Molybdändisulfid, das aus den Elementen durch Iodtransport hergestellt wurde, zeigt weder beim Bestrahlen, noch bei der anschließenden Behandlung mit Wasserstoff bei 623 K eine zusätzliche hochfrequente Komponente, die auf Strahlenschädigungen wie bei oxidischen Systemen hindeutet. Schnelle Neutronen erzeugen hier offensichtlich keine Schwefelleerstellen, oder die schweren Schwefelatome kommen in unmittelbarer Nachbarschaft ihrer Ausgangsposition zur Ruhe und können so sehr schnell rekombinieren. Auch die temperaturabhängige Änderung des EFG ist sehr klein. Die Einzelheiten sind der folgenden Tabelle zu entnehmen. Ein charakteristisches Spektrum eines unbehandelten Materials bei 300 K sowie eines nach anschließender Wasserstoffbehandlung sind in Abbildung A.5.2.1.2. dargestellt.

Verhalten des polykristallinen MoS₂ bei verschiedenen Temperaturen

Vorbehandlung	Temperatur [K]	ω [MRad/s]	Anteil α [%]	η
keine	77	124(6)	100	0.0
keine	300	112(2)	100	0.0
keine	623	113(4)	100	0.0
keine	673	110(3)	100	0.0
Wasserstoff/623K	623	113(2)	100	0.0

Im Bereich, der für die Sulfidierung wichtig ist, können temperaturabhängige Änderungen des EFG ausgeschlossen werden. Das Material nimmt bei Atmosphärendruck keine meßbare Menge an Wasserstoff auf.

5.2.1.3. Hochdisperses MoS₂ als Modell für den arbeitenden Katalysator

Dieses hochdisperse Molybdändisulfid wurde in mehreren Stufen aus dem Ammoniumtetrathiomolybdat (NH₄)₂MoS₄ hergestellt; letzteres wurde nach Standardvorschriften aus APM mit H₂S in ammoniakalischer Lösung präpariert /BRA 81/. Es stammte nicht aus eigener Herstellung und wurde nach der Präparation nicht unter Luftausschluß aufbewahrt, sodaß eine partielle Reoxidation nicht ausgeschlossen werden kann. Die NQI-Daten dieser Verbindung sind in Tabelle T.5.2.1.3. zusammengefaßt; die Spektren dieser Substanz bei den verschiedenen Umsetzungen sind in Abbildung A.5.2.1.3.a(b) dargestellt. Dieses hochdisperse Material zeigt deutlich andere Eigenschaften als MoS₂, das über Iodtransportreaktion aus den Elementen hergestellt worden ist; es unterscheidet sich aber auch deutlich von MoS₂, das ebenfalls durch Wasserstoffreduktion aus α -MoS₃ präpariert worden (Abb. A.5.2.1.3.c, 1. und 2. Bild v.u. bzw. Abb. A.5.2.1.3.d unten), aber vor der Messung nicht mit Luft in Kontakt gekommen ist /VOG 86/. Bei zwei möglichen Varianten der Auswertung (ausschließlich statische Wechselwirkungen) desselben Spektrums erfolgt in den Abbildungen jeweils die zweite

Darstellung des A_2G_2 -Spektrums ohne das Bild der zugehörigen Fouriertransformation. Nach der Bestrahlung ohne weitere chemische Behandlung wird eine mittlere Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz von $\omega_1=134(5)$ MRad/s gefunden, während ein Summenspektrum (Abb. A.5.2.1.3.a, 1.Bild v.o.) aus zwei weiteren nach der Bestrahlung unbehandelten Proben zwei Komponenten im Verhältnis 2:1 mit den beiden Wechselwirkungsfrequenzen $\omega_1=155(4)$ MRad/s und $\omega_2=1.2$ GRad/s liefert. Zwischen beiden Messungen lagen jedoch sechs Monate Zeit, sodaß nicht ausgeschlossen werden kann, daß diese Änderungen in der Zwischenzeit durch partielle Reoxidation hervorgerufen wurden. Deshalb wurde sowohl eine Sulfidierung und gleichzeitige Reduktion mit einem Wasserstoff/Schwefelwasserstoff-Gemisch im Volumenverhältnis 9:1 bei 623 K nach der Bestrahlung durchgeführt, als auch eine alleinige Wasserstoffreduktion des unbehandelten Materials bei derselben Temperatur. Die Auswertungen mit einer resultierenden Wechselwirkungsfrequenz von $\omega_1=115(3)$ MRad/s und einem Anteil von $\alpha_1=100\%$ nach der Reduktion und Sulfidierung (Abb. A.5.2.1.3.a, 1. Bild v.u.) entsprechen den an anderer Stelle für MoS_2 gefundenen Werten /BUT 83/. Eine H_2 -Behandlung nach der Sulfidierung (Abb. A.5.2.1.3.a, 2.Bild v.u.) führt zu keinen nennenswerten Veränderungen. Dagegen liegt die Wechselwirkungsfrequenz für das allein mit Wasserstoff reduzierte Material (Abb. A.5.2.1.3.a, 2.Bild v.o.) mit $\omega_1=75(2)$ MRad/s bei einem Anteil von $\alpha_1=93(2)\%$ deutlich darunter. Dieses Spektrum enthält zusätzlich eine weitere Frequenzkomponente $\omega_2=1200(130)$ MRad/s mit einem Anteil $\alpha_2=7(2)\%$. Um überschüssiges, locker anhaftendes H_2S zu entfernen, wurde das reduzierte und sulfidierte Material bei 623 K im Argonstrom behandelt. Dies führt zu dramatischen Veränderungen der NQI-Daten (Abb. A.5.2.1.3.b, 1.bis 3.Bild v.o.). Zwei Frequenzkomponenten (Abb. A.5.2.1.3.b, 1.Bild v.o.) bilden sich aus; der Hauptanteil $\alpha_1=69(4)\%$ besitzt eine mittlere Frequenz von $\omega_1=204(1)$ MRad/s, während der Rest $\alpha_2=31(4)\%$ eine stark gestiegene Wechselwirkungsfrequenz von $\omega_2=943(43)$ MRad/s zeigt. Schließt man an dieser Stelle eine Wasserstoffbehandlung bei 623 K an (Abb. A.5.2.1.3.b, 1. und 2.Bild v.u.), gelangt man trotz sehr verschiedener Ausgangssubstanzen, unbehandeltes bzw. reduziertes und sulfidiertes

hochdisperses MoS_2 , zu spektroskopisch sehr ähnlichen Produkten mit einer NQI-Frequenz von $\omega=62(2)$ MRad/s und einem Anteil von $\alpha=100\%$ im Falle des vorbehandelten Materials, gegenüber $\omega_1=75(2)$ MRad/s und einem Anteil von $\alpha_1=92(2)\%$ bei dem nicht vorbehandelten hochdispersen MoS_2 .

Der hochfrequente Anteil $\alpha_2=35(2)\%$ mit $\omega_2=870(20)$ MRad/s verschwindet hier erst während der Wasserstoffbehandlung (Abb. A.5.2.1.3.b, 2. und 3. Bild v.u.).

Die Veränderungen in den TDPAC-Spektren sind jeweils in den ersten 24 h einer Behandlung (mit Ar, H_2) am ausgeprägtesten. Die fouriertransformierten Spektren zeigen deutliche Peaks bei ca. 900 MRad/s (Abb. A.5.2.1.3.b, 1. Bild v.o. und 2. Bild v.u.).

Tabelle T.5.2.1.3. : Verhalten des hochdispersen MoS_2 bei verschiedenen Behandlungen

A_{22}	ω_1	δ_1, ω_1	α_1	ω_2	δ_2, ω_2	α_2	Art der Behandlung
[%]	[MRad/s]	[MRad/s]	[%]	[MRad/s]	[MRad/s]	[%]	
6.25	134(5)	0	100				unbeh. n. d. Bestr., 300 K
6.30	155(4)	0	67	1200	0	33	unbeh. n. d. Bestr., 300 K, 1/2 Jahr später
6.30	75(2)	0	93(2)	1200(130)	0	7(2)	n. Bestr. H_2 -Beh., 623 K
4.80	115(3)	11	100				n. Bestr. $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ bei 623 K, 300 K
6.45	204(1)	0	69(4)	943(34)	0	31(4)	n. $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ bei 623 K, Ar bei 623 K, 1. Tag
5.76(19)	186(4)	0	83(3)	941(24)	0	17	n. $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ bei 623 K, Ar bei 623 K 1.- 9. Tag
5.54(35)	153(6)	0	92(5)	930(10)	0	8(5)	n. $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ bei 623 K, Ar bei 623 K 9.-10. Tag
6.54(29)	116(2)	0	95(5)	1200	0	0(5)	n. $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ bei 623 K, H_2 bei 748 K
6.53(6)	123(5)	0	65(2)	870(20)	0	35(2)	n. $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ bei 623 K, Ar bei 623 K, H_2 bei 623 K während des 1. Tages
7.25(27)	62(2)	0	100				n. $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ bei 623 K, Ar bei 623 K, H_2 bei 623 K gemittelt vom 2.-8. Tag der Wasserstoffbeh.

Zum Vergleich wurde Molybdändisulfid unter Luftausschluß nach denselben Vorschriften /BAD 49/ selbst präpariert. Die TDPAC-Spektren sind in Abbildung A.5.2.1.3.c(d) dargestellt. Die thermische Zersetzung des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ bei 473 K über ca. drei Stunden lieferte nach /BAD 49/ das amorphe $\alpha\text{-MoS}_3$ als Zwischenprodukt und dieses ergab schließlich nach 48 h in Wasserstoff bei 673 K das texturierte H_xMoS_2 . Zum Vergleich sind die TDPAC-Daten aller bei dieser Präparation durchlaufenen Schritte in der folgenden Tabelle aufgeführt. Zum direkten Vergleich des Frequenzanstieges mit polykristal-
linem Material sind diese beiden Spektren (MoS_2 und H_xMoS_2) in Abbildung A.5.2.1.3.d unmittelbar unter-
einander gezeigt (die feine gestrichelte Linie zeigt die Auswertung mit zwei Frequenzkomponenten; in Abb. A.5.2.1.3.c. sind alternative Auswertungen desselben Spek-
trums einmal ohne zugehörige Fouriertransformation darge-
stellt).

NQI-Daten der Substanzen bei der H_xMoS_2 -Präparation

Substanz	ω_1 [MRad/s]	η_1	$\delta_1 \omega_1$ [MRad/s]	α_1 [%]	ω_2 [MRad/s]	η_2	$\delta_2 \omega_2$ [MRad/s]	α_2 [%]
$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ *	0.0	0.0	0.0	67(7)	341(5)	0.0	0.0	33(7)
$\alpha\text{-MoS}_3$	93(5)	0.0	0.0	52(5)	194(8)	0.0	0.0	48 Textur
$\alpha\text{-MoS}_3$ +	173(2)	0.0	61	100	-	-	-	-
H_xMoS_2 **	153(8)	0.0	0.0	89(2)	630(25)	0.0	0.0	11(2) Textur
H_xMoS_2 ***	153(8)	0.0	24	100	-	-	-	- Textur

* Eine Frequenzverteilung um $\omega=0$ MRad/s mit einer Breite $\Gamma=35(1)$ MRad/s (HWHM) als einziger Frequenzkomponente liefert bei der Auswertung gleichgute Ergebnisse.

+ zweite Variante der Auswertung.

** $x \approx 0.1$. (dieser Zahlenwert folgt aus dem durch die Ladungsüber-
tragung bedingten Frequenzanstieg zwischen MoS_2 und H_xMoS_2 , der
in Kap. 5.2.1.4. ermittelt wird)

Der Frequenzanstieg des " H_xMoS_2 " gegenüber dem polykristallinen
Material ist beträchtlich.

5.2.1.4.

$Li_{1.1}(NH_3)_{0.6}MoS_2$

Um das vorliegende " H_xMoS_2 " näher zu charakterisieren, wurde der Einfluß der Ladungsübertragung auf den EFG in der Intercalationsverbindung $Li_{1.1}(NH_3)_{0.6}MoS_2$ untersucht /VOG 86/. Diese Verbindung erscheint gut geeignet, da die Li-Aufnahme und die damit verbundene Ladungsübertragung sehr groß sind. Die gleichzeitige NH_3 -Einlagerung ermöglicht hohe Intercalatomobilität und unterbindet die Reduktion zu metallischem Molybdän /BAY 72/. Die vorliegenden Messungen wurden bei 195 K durchgeführt, um die Amidbildung gering zu halten. Das erhaltene Spektrum zeigt jedoch nicht wie erwartet eine einzige Frequenzkomponente. Der größte Anteil $\alpha_1=65\%$ besitzt eine Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz $\omega_1=119$ MRad/s, $\eta_1=0$ (wahrscheinlich weitgehend unreakiertes MoS_2), ein zweiter Anteil $\alpha_2=20\%$ besitzt eine Frequenz $\omega_2=485$ MRad/s, der Rest zeigt ungestörte Anisotropie ($\omega_3=0$ MRad/s). Falls das hochfrequente Signal $\omega_2=485$ MRad/s in den Spektren der maximalen Li-Aufnahme mit einer Ladungsübertragung von $1.1e^-/MoS_2$ zugeordnet werden kann, ergibt sich ein ladungsbedingter Frequenzanstieg von 340 MRad/se $^-$.

5.2.2. *Der sulfidierte Katalysator*

5.2.2.1. *Die Vorsulfidierung*

Die oxidische Katalysatorvorstufe muß in die arbeitende sulfidische Form übergeführt werden; dies geschieht im technischen Prozeß oft am Beginn der katalytischen Reaktion mit den schwefelhaltigen Reaktanten. Da die Sulfidierungsfähigkeit der Organoschwefelverbindungen unterschiedlich ist, Dimethylsulfid ist z.B. wesentlich besser als Thiophen, wird der Katalysator standardmäßig vorsulfidiert. Dadurch wird die Aktivierungsphase des Katalysators verkürzt und seine gesamte katalytische Aktivität erhöht. Falls die Reduktion am Beginn der katalytischen Reaktion schneller abläuft als die Sulfidierung, bilden sich u.U. teilweise schwer sulfidierbare und katalytisch weitgehend inaktive Zwischenprodukte wie z.B. MoO_2 (S. 127, 1. Schema v.o. Spezies V.) /ARN 85/.

Die Sulfidierung der vorliegenden Katalysatoren wurde unter Standardbedingungen bestehend aus einer zweistündigen Behandlung mit einem Wasserstoff/Schwefelwasserstoff-Gemisch im Volumenverhältnis 9:1 bei 623 K durchgeführt. Anschließend wurde mit Argon bei derselben Temperatur gespült, dann innerhalb von ca. 20 Minuten im Reaktionsgefäß abgekühlt und bei Raumtemperatur in Argon gemessen. Die Spektren (Abb. A.5.2.2.1.a, 1.Bild v.o. und Abb. A.5.2.2.1.b., 1. und 2.Bild v.u.) zeigen folgende Kernquadrupolwechselwirkungsdaten:

Katalysator	ω_1 [MRad/s]	η_1	$\delta_1 \omega_1$ [MRad/s]	α_1 [%]	ω_2 [MRad/s]	η_2	$\delta_2 \omega_2$ [MRad/s]	α_2 [%]
Mo12Al	262	0.0	13	73(4)	1240	0.0	50	27
K6Mo12Al	150	0.0	8	82(2)	906(47)	0.0	0.0	18
K12Mo12Al**	67(4)	0.0	0.0	46	*			

* der zweite Anteil besitzt eine Frequenzverteilung zentriert um $\omega_2 = 0$ MRad/s mit einer Breite $\Gamma = 315$ MRad/s (HWHM) und einem Anteil $\alpha_2 = 54(6)\%$.

** Ein Spektrum, das während der zweistündigen Reduktion

und Sulfidierung aufgenommen wurde (Abb. A.5.2.2.1.b., 1.Bild v.o.), zeigt ungestörte Anisotropie.

Es ist nicht auszuschließen, daß die Sulfidierung nach dieser Zeit noch unvollständig ist.

5.2.2.2. *Wasserstoffbehandlung des vorsulfidierten Katalysators bei 623 K*

Eine anschließende zweistündige Wasserstoffbehandlung des vorsulfidierten Mo₁₂Al-Katalysators sollte überschüssiges H₂S entfernen und gleichzeitig in Analogie zum H_xMoS₂ zeigen, ob eine nachweisbare Aufnahme von Wasserstoff erfolgt. Die Behandlung bewirkte bei beiden Frequenzkomponenten Änderungen (Abb. 5.2.2.1.a., 1.Bild v.u.). Es ist eine Abnahme der Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz auf $\omega_1 = 221$ MRad/s mit einem unveränderten Anteil $\alpha_1 = 75(4)\%$, eine zusätzliche Linienverbreiterung $\delta_1 \omega_1 = 11$ MRad/s sowie bei der zweiten Frequenz eine Verminderung auf $\omega_2 = 1.0$ GRad/s mit einem Anteil $\omega_2 = 25\%$ zu beobachten.

Die Veränderungen erbrachten keine TDPAC-Daten, wie sie in H_xMoS₂ gefunden wurden. Deshalb wurde die Umsetzung des vorsulfidierten Materials mit reinem Wasserstoff bei der Konversionstemperatur des Thiophens (623 K) über einen längeren Zeitraum durchgeführt. So sollte gleichzeitig der Einfluß von aufgenommenem Wasserstoff auf den EFG bei den folgenden katalytischen Umsetzungen untersucht werden. Die Messungen erfolgten an beiden γ -Kaskaden gleichzeitig. Die NQI-Daten der erhaltenen Spektren sind in Tabelle T.5.2.2.2.a(b) aufgelistet und die Spektren in Abb. A.5.2.2.2 abgebildet. Die Datenauswertung kann auf zwei Arten erfolgen:

- i. Man ermittelt eine einzige statische Wechselwirkungsfrequenz $\omega_1 \approx 115$ MRad/s und eine zusätzliche Linienverbreiterung $\delta\omega \approx 24$ MRad/s.
- ii. Man weist einem Teil des Materials eine statische Wechselwirkung mit den NQI-Parametern des polykristallinen MoS₂ mit $\omega_1 = 112$ MRad/s, aber ohne zusätzliche Linienverbreiterung zu. Der Rest läßt sich mit dem Modell der schnellen Relaxation (Kap. 3.2.2. und Abb. A.3.2.2., 2.Bild v.o.) beschreiben. Da beide Arten der

Auswertung in Abb. A.5.2.2.2 vorkommen, wurden die Fouriertransformationen bei dieser zweiten Beschreibung desselben Datensatzes weggelassen.

Die zweite Auswertemethode betont die Möglichkeit verstärkter Mobilität der S-Liganden unter Wasserstoffeinfluß bei erhöhter Temperatur. Beide Varianten der Auswertung liefern hier gleichgute Resultate. Zum Vergleich der Güte beider Auswertemethoden sind die zugehörigen χ^2 -Werte mit angegeben.

Tabelle T.5.2.2.3.a : Vakuumbehandlung des vorsulfidierten Mo12Al-Katalysators
nur statische Wechselwirkungen

Tag	A ₂₂ [%]	ω_1 [MRad/s]	$\delta_1 \omega_1$ [MRad/s]	α_1 [%]	ω_2 [MRad/s]	$\delta_2 \omega_2$ [MRad/s]	α_2 [%]	χ^2
1.	9.6	99(1)	0	87(7)	650	0	13	0.7525
2.-4.	9.0	112	0	84(1)	400	0	16	1.2505
2.-6.	8.6(1)	112	22(3)	100	0	0	0	2.4562
1.-6.+	9.1	105	0	74	440	0	10	1.5848

+ Enthält zusätzlich einen weiteren Anteil von 16% mit einer Frequenzverteilung um $\omega=0$ MRad/s und einer Halbwertsbreite $\Gamma=200$ MRad/s (HWHM)

Ab dem 4. Tag wurde Wasserstoff bei 623 K eingeleitet

5.2.2.3. *Vakuumbehandlung des vorsulfidierten Katalysators bei 773 K und anschließende Wasserstoffbehandlung*

Dieser Versuch wurde als "Dummy"-Reaktion durchgeführt, um den Einfluß des Wasserstoffs auf die Veränderungen in den Spektren von einem zufälligen Temperaturgang des sulfidierten Katalysators unterscheiden zu können. Obwohl bei MoS_2 keine temperaturabhängigen Einflüsse auf den Feldgradienten beobachtet werden (Kap. 5.2.1.2.), muß dies für die sulfidische Katalysatorstufe nicht in gleicher Weise zutreffen. Gleichzeitig sollte bei der Vakuumbehandlung locker gebundener Wasserstoff bzw. Schwefelwasserstoff wieder entfernt werden und die Stabilität der sulfidischen Phase unter Wasserstoffausschluß untersucht werden. Ab dem vierten Tag wurde dem System wieder Wasserstoff angeboten, um die verbleibende chemische Restaktivität des Katalysators bezüglich möglicher Wasserstoffaufnahme und/oder Schwefelwasserstoffabgabe zu testen. Eine Schwefelwasserstoffabgabe nach dieser Zeit konnte nicht mehr festgestellt werden. Die Messungen wurden an beiden γ -Kaskaden gleichzeitig vorgenommen. Die Ergebnisse der beiden in Kapitel 5.2.2.2. gezeigten möglichen Auswertemethoden sind in Tabelle T.5.2.2.3.a(b) aufgelistet und die Spektren in Abbildung A.5.2.2.3.a(b) dargestellt. Es werden ähnlich wie im vorsulfidierten Zustand zwei Frequenzkomponenten gefunden. Die erste Frequenz $\omega_1 = 99(1)$ MRad/s mit einem Anteil $\alpha_1 = 87(7)\%$ liegt am ersten Tag unterhalb der Werte, die in kristallinem MoS_2 gefunden werden. Der zweite Anteil $\alpha_2 = 13\%$ ist kleiner als im vorsulfidierten Zustand, seine Frequenzlage ist mit $\omega_2 = 650$ MRad/s ebenfalls deutlich geringer. Ab dem vierten Tag wurde erneut Wasserstoff angeboten. Eine Beschreibung mit statischen Wechselwirkungen ist jedoch nicht zufriedenstellend. Hier ist die Auswertung mit zwei Anteilen (ein statischer und ein Anteil schnelle Relaxation) deutlich besser. Der kleine Anteil $\alpha_2 \approx 8\%$ mit $\omega_2 = 210$ MRad/s (Tab. T.5.2.2.3.b) rührt wahrscheinlich daher, daß ein Summenspektrum über alle Tage der Behandlungsdauer gebildet wurde. Die gleichzeitige Bestimmung von ω_1 und der Relaxationszeit ist nicht möglich. Zur Kontrolle wurde an einem Spektrum (Tab. T.5.2.2.3.b. 2. und 3. Zeile, Abb. A.5.2.2.3.b. 1. und

Tabelle T.5.2.2.3.b : Vakuumbehandlung des vorsulfidierten Mo12Al-Katalysators
statische Wechselwirkungen und Anteil schnelle Relaxation

Tag	A ₂₂ [%]	ω_1 [MRad/s]	$\delta_1 \omega_1$ [MRad/s]	α_1 [%]	ω_2 [MRad/s]	$\delta_2 \omega_2$ [MRad/s]	α_2 [%]	τ_{Relax} [ns]	Anteil Relax. [%]	χ^2
1.	9.6	99(1)	0	87(1)	650	0	13			0.7525
2.-4.	9.0	110(2)	0	54	215	0	11	9.00	35	1.0078
2.-4.	9.0	112	0	50	215	0	10	8.85(37)	40	1.0172
1.-4.	8.3	112	0	65	0	0	0	6.52(39)	35	1.0773
2.-6.	9.1	102	0	64	210	0	8	6.14(15)	27	1.0011
1.-6.	9.1	102	0	49	205	0	7	6.12(14)	44	0.9741

Ab dem 4. Tag wurde Wasserstoff bei 623 K eingeleitet

2.Bild v.o.) jeweils einer dieser beiden Parameter als anpaßbare Größe bestimmt und der andere festgehalten. Beide Auswertungen sind von gleicher Güte; die Annahmen der festgehaltenen Parameter in der Spektrenauswertung sind somit korrekt (zur Kennzeichnung ist das Spektrum der zweiten Variante der Auswertung in Abb. A.5.2.2.3.b, 2.Bild v.o. und Tab. T.5.2.2.3.b, 3.Zeile v.o. ohne Fouriertransformation dargestellt).

5.3. *Katalytische Reaktionen*

5.3.1. *Konversion von Thiophen mit Wasserstoff bei 623 K*

Ausgehend von dem präsulfierten Katalysator, der bis zum Beginn der Reaktion im Sulfidierungsgasmisch H_2/H_2S bei Raumtemperatur im Reaktionsgefäß gelagert worden war, wurden die Konversionsreaktionen von Thiophen (C_4H_4S) mit Wasserstoff bei 623 K als Modellreaktion für die HDS durchgeführt. Dabei wurde das Substrat im ersten Fall in 10%-iger Volumenkonzentration in Hexan angeboten. Dazu wurde Wasserstoff mit einem Fluß von 14 ml/min bei 328 K mit dem Thiophen/Hexan-Gemisch gesättigt.

Die TDPAC-Messungen erfolgten während der HDS-Reaktion mit beiden γ -Kaskaden gleichzeitig; zur Bestimmung der Eigenschaften des Molybdäns bei der katalytischen Reaktion gelten nur derart durchgeführte Untersuchungen als aussagekräftig /SCH 832/. Die Spektren zeigen während des Beobachtungszeitraums deutliche Veränderungen. Deshalb wurden Zwischenauswertungen gemacht; dabei mußte ein Kompromiß zwischen Genauigkeit (lange Meßzeit) und Auflösbarkeit der einzelnen zeitlichen Veränderungen (Momentaufnahme) eingegangen werden. Die NQI-Daten sind im einzelnen in Tabelle T.5.3.1.a(b) aufgelistet und die zugehörigen Spektren in Abbildung A.5.3.1.a bis A.5.3.1.d dargestellt. Während der ersten Tage werden zwei Frequenzkomponenten $\omega_1 \approx 100$ MRad/s und $\omega_2 \approx 500$ MRad/s im Verhältnis ca. 3:1 beobachtet. Die erste Frequenz steigt im Laufe von Tagen auf $\omega_1 = 112$ MRad/s, die zweite bleibt im Rahmen ihrer Meßgenauigkeit unverändert. Der Anteil α_1 steigt langsam an. Das Erscheinen zweier verschiedener Wechselwirkungsfrequenzen ähnelt dem Verhalten des hochdispersen MoS_2 (Kap. 5.2.1.3.). Anders als bei hochdisperssem MoS_2 lassen sich die Spektren nur noch dann gut auswerten, wenn ein Anteil dynamischer Wechselwirkungen neben einer statischen Frequenzkomponente mit herangezogen wird. Dieses Verhalten *weicht von allen sulfidischen Modellsubstanzen ab!* Die Frequenzlage ω_1 nimmt Werte an, die ähnlich für MoS_2 ermittelt wurden. Da immer wieder MoS_2 als katalytisch aktive Form im arbeitenden Zustand des Katalysators angenommen wird, wurden zum Vergleich in der Reihe der Auswertungen

mit statistischen Frequenzanteilen (Tab. 5.3.1.a) die Wechselwirkungsdaten des polykristallinen MoS_2 (Abb. A.5.3.1.b, 1.Bild v.u und Abb. A.5.3.1.c, 2.Bild v.o. ohne Fouriertransformation) als einziger Komponente berücksichtigt. Dann werden die Auswertungen sehr schlecht ($\chi^2 > 2$). Dies schließt die Existenz von *definiertem MoS_2* als *einziger Form* bei *dieser katalytischen Reaktion aus* ! (Aus Vergleichsgründen sind die Spektren "3.-10. Tag" jeweils in Abb. A.5.3.1.b und A.5.3.1.c dargestellt).

Neben der in-situ TDPAC-Spektroskopie wurde gleichzeitig bei der Konversionsreaktion eine Produktanalyse während dieser Testreaktion in einem Gaschromatographen durchgeführt, um eine Korrelation zwischen den Veränderungen des Katalysators während der katalytischen Reaktion und der Änderung der Produktzusammensetzung herzustellen. Die Einzelheiten der Umsetzung sind in Tabelle T.5.3.1.c aufgelistet; ein typisches Chromatogramm zeigt Abbildung A.5.3.1.e. Die Veränderungen der Produktzusammensetzungen während des katalytischen Betriebes zeigt die Abbildung A.5.3.1.f. Hier benötigt der Katalysator ca. einen Tag zur vollständigen Aktivierung. Danach ist die Ausbeute an Butan (C_4H_{10}), dem im wesentlichen einzigen Reaktionsprodukt, am höchsten. Von da an sinkt die Umsetzungsrate und die verbleibende Restkonzentration an Thiophen steigt. Die Ausbeute an sonstigen Produkten geht ebenfalls zurück und bleibt ab dem dritten Tag konstant. Folgendes Temperaturprogramm wurde gewählt:

Anfangstemperatur:	T_1 : 353 K ; Zeitdauer t_1 = 4 min
Mitteltemperatur:	T_2 : 408 K ; Zeitdauer t_2 = 5 min
Endtemperatur:	T_3 : 453 K ; Zeitdauer t_3 = 12 min
Heizrate:	$R_1 = R_2 = 10^\circ / \text{min}$
Injektortemperatur:	413 K
WLD:	373 K

Die Identifikation der einzelnen Komponenten des gasförmigen Produktgemisches erfolgte am Beginn bzw. während der Umsetzung (H_2S , Thiophen) oder im Anschluß an die Reaktionen durch Vergleich mit reinen Testgasen und Gasgemischen (Kohlenwasserstoffe) in vergleichbaren Konzentrationen.

Abkürzungen in dem Chromatogramm (Abb. A.5.3.1.e):

1. Methan (CH_4)
2. Thiophen ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$)
3. Schwefelwasserstoff (H_2S)
4. Propan (C_3H_8)
5. Ungesättigte C_4 -Verbindungen: Buten(1), Buten(2) (C_4H_8),
1,3-Butadien (C_4H_6)
6. Butan (C_4H_{10})

Die Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle angegeben und in Abbildung A.5.3.1.f dargestellt.

Tabelle T.5.3.1.c: Konversion von 10 Vol % Thiophen in Hexan

Tag	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ [%]	C_4H_{10} [%]	Spuren [%]
1.	34.5	60.8	4.7
2.	14.5	80.2	5.4
3.	15.0	79.2	5.9
6.	19.9	77.3	2.9
8.	21.1	75.4	3.5
9.	18.7	77.9	3.4
10.	19.2	78.0	2.8
14.	25.4	71.8	2.8
15.	23.7	73.5	2.9
16.	24.2	73.1	2.7
17.	27.1	70.4	2.5

Tabelle T.5.3.1.a : Thiophenkonversion (10%-ige Lösung in Hexan), nur statische Wechselwirkungen

Tag	A ₂₂ [%]	ω_1 [MRad/s]	$\delta_1 \omega_1$ [MRad/s]	α_1 [%]	ω_2 [MRad/s]	$\delta_2 \omega_2$ [MRad/s]	α_2 [%]	χ^2
v. Beginn d. Rk.	8.4(2)	100	0	77(3)	500	0	23	0.8476
1.	9.2(4)	100	0	72(5)	500	0	28	0.8859
2.	8.5(4)	100	0	76(5)	500	0	24	0.5339
2.+3.	8.0(1)	100	0	81(2)	500	0	18	0.6939
1.-3.	8.2(1)	100	0	76(2)	500	0	24	0.7859
3.-6.	7.5	106(1)	0	80	428	0	20	0.9045
3.-6. ⁺	6.9(1)	112	17(5)	100	0	0	0	2.4825
3.-9.	7.6	112	0	82(1)	600	0	18	0.9907
3.-9. ⁺	6.7(1)	112	15(4)	100	0	0	0	2.0211
3.-10.	7.7(1)	112	0	81(2)	635	0	19	1.0957
3.-10. ⁺	6.9	112	16(4)	100	0	0	0	2.5851
3.-13.	7.5	112	0	80(1)	593(14)	0	20	0.9176
3.-13. ⁺	6.7(1)	112	18(4)	100	0	0	0	2.7848
1.-13.	7.4	109	0	81	482(21)	48	19	1.1091
1.-13. ⁺	6.9(1)	112	19(4)	100	0	0	0	3.4095

⁺ In diesen Auswertungen wurden die Kernquadrupolwechselwirkungsparameter des kristallinen MoS₂ herangezogen

Tabelle T.5.3.1.b : Thiophenkonversion (10%-ige Lösung in Hexan), statische Wechselwirkung und schnelle Relaxation

Tag	A ₂₂ [%]	ω_1 [MRad/s]	$\delta_1 \omega_1$ [MRad/s]	α_1 [%]	ω_2 [MRad/s]	$\delta_2 \omega_2$ [MRad/s]	α_2 [%]	τ_{Relax} [ns]	Anteil Relax. [%]	χ^2
v. Beginn d.Rk.	8.4(2)	100	0	77(3)	500	0	23			0.8476
1.	9.2(4)	100	0	72(5)	500	0	28			0.8859
2.	8.5(4)	100	0	76(5)	500	0	24			0.5339
2.-3.	8.0(1)	100	0	81(2)	500	0	19			0.6939
1.-3.	8.2(1)	100	0	76(2)	500	0	24			0.7856
3.-6.	7.6	107	0	68	415	0	9	3.41(27)	23	0.7179
3.-9.	7.4	107	0	50	0	0	0	4.68(13)	50	0.8302
3.-10.	7.6	107	0	48	0	0	0	4.71(12)	52	0.7340
3.-13.	7.4	107	0	50	0	0	0	4.68(13)	50	0.8302
1.-13.	7.6	107	0	50	0	0	0	4.41(12)	50	0.9005

Mit den Kernquadrupolwechselwirkungsdaten des kristallinen MoS₂ für den Anteil mit statischer Wechselwirkung ist keine Auswertung möglich

Wird die Umsetzung mit reinem Thiophen durchgeführt, treten die bereits geschilderten Veränderungen in den TDPAC-Spektren innerhalb kürzerer Zeit auf. Versuche, diese Spektren mit einer statischen Wechselwirkung, z.B. den NQI-Parametern des MoS_2 allein und einer beträchtlichen zusätzlichen Linienverbreiterung auszuwerten, liefern auch hier zunehmend schlechtere Resultate. Die Abweichungen von den Daten für polykristallines MoS_2 sind mit wachsender Genauigkeit der Spektren immer eklatanter! Zum Vergleich werden die Ergebnisse beider Auswertungsarten in Tabelle T.5.3.1.d(e) aufgelistet und die zugehörigen Spektren in Abbildung A.5.3.1.g(h) dargestellt.

Nach dreitägiger HDS-Reaktion des Thiophens wurde eine Vakuumbehandlung dieses Katalysators bei 773 K angeschlossen, um locker niedergeschlagenen Schwefel wieder zu entfernen. Die Daten sind ebenfalls in Tabelle T.5.3.1.d(e) zusammengefaßt und in Abbildung A.5.3.1.i dargestellt. Ein Spektrum (Abb. A.5.3.1.i, 1.Bild v.o.), aufgenommen bei dieser Temperatur, zeigt zwei statische Wechselwirkungen. Die erste Frequenzkomponente mit einem Anteil $\alpha_1 = 85\%$ zeigt $\omega_1 = 112 \text{ MRad/s}$; der Rest $\alpha_2 = 15\%$ besitzt eine sehr starke Wechselwirkung mit einer zugehörigen Frequenz ω_2 zentriert um ca. 665 MRad/s . Bei dieser hohen Temperatur ist jedoch auch hier die Auswertung mit zwei Anteilen (statisch und schnelle Relaxation, Abb. A.5.3.1.i 2.Bild v.o.) besser.

Wird hingegen unter Vakuum auf Raumtemperatur abgekühlt, ist die Auswertung nur noch mit zwei statischen Wechselwirkungen möglich (Abb. 5.3.1.h, 3.Bild v.o.). Dies zeigt, daß der Anteil mit schneller Relaxation nur bei erhöhter Temperatur auftritt (zum Vergleich ist ein Summenspektrum der gesamten Vakuumbehandlung bei beiden Temperaturen ebenfalls in Abb. A.5.3.1.i, 2.Bild v.u. dargestellt.). Diese Daten lassen sich mit den Parametern des MoS_2 nur sehr schlecht beschreiben (Tab. 5.3.1.d, 3.Zeile v.u. und Abb. A.5.3.1.i, 1.Bild v.u.).

Diese chemische Umsetzung lieferte ein komplexeres gasförmiges Produktgemisch. Die einzelnen Ausbeuten der Umsetzung sind in Tabelle T.5.3.1.f aufgeführt. Ein typisches Chromatogramm zeigt Abbildung A.5.3.1.k, die zeitliche Veränderung der Produktzusammensetzung ist in Abbildung A.5.3.1.l darge-

stellt. Die Aktivierungsphase des Katalysators ist mit ca. drei Stunden deutlich kürzer als im Fall des verdünnten Thiophens. Die Umsetzung erfolgt dennoch nahezu quantitativ, da die Menge nicht umgesetzten Thiophens von Anfang an nur noch Spuren zwischen 2 und 3% ausmacht. Das Hauptprodukt ist hier jedoch wahrscheinlich das hydrierte Produkt des Thiophens; die Butanausbeute ist anfangs mit 30% am höchsten, sinkt innerhalb von zwei Tagen jedoch auf 15% ab. Auch die Ausbeuten an Butenen und/oder Butadien, sowie von Propanspuren halbieren sich.

Folgendes Temperaturprogramm wurde gewählt:

Anfangstemperatur: T_1 : 373 K ; Zeitdauer t_1 = 8 min
Mitteltemperatur: T_2 : 413 K ; Zeitdauer t_2 = 5 min
Endtemperatur: T_3 : 453 K ; Zeitdauer t_3 = 23 min
Heizrate: $R_1 = R_2 = 10^\circ / \text{min}$
Injektortemperatur: 423 K
WLD: 373 K

Abkürzungen in dem Chromatogramm (Abb. A.5.3.1.k):

1. Methan (CH_4)
2. Thiophen ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$)
3. Schwefelwasserstoff (H_2S)
4. Propan (C_3H_8)
5. Ungesättigte C_4 -Verbindungen: Buten(1), Buten(2) (C_4H_8),
1,3-Butadien (C_4H_6)
6. Butan (C_4H_{10})
7. nicht identifiziert
8. "Tetrahydrothiophen ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$)" unsicher, da nicht
durch Vergleichssubstanz identifiziert

Tabelle T.5.3.1.d : Thiophenkonversion (pur), nur statische Wechselwirkungen

Tag	A ₂₂ [%]	ω ₁ [MRad/s]	δ ₁ ω ₁ [MRad/s]	α ₁ [%]	ω ₂ [MRad/s]	δ ₂ ω ₂ [MRad/s]	α ₂ [%]	χ ²
1.	10	113(1)	0	82(2)	645	0	18	0.9422
2.	9.6	112	6	88	645	0	12	0.6398
2. ⁺	9.0(1)	112	18(4)	100	0	0	0	0.9433
3.	9.25	112	6	86	665	33	14	0.8527
3. ⁺	8.5(1)	112	15(4)	100	0	0	0	1.1243
2.-3.	9.4	112	7	88(1)	663(25)	13	12	1.0062
2.-3. ⁺	8.7(1)	112	16(3)	100	0	0	0	1.5001
1.-3.	9.4	112	8	89	663(22)	0	11	1.2554
1.-3. ⁺	8.8(1)	112	18(3)	100	0	0	0	2.0473
++ 3.-6.	7.7(1)	112	0	85	665	0	15	1.1032
++ 3.-6. ⁺	7.0(1)	112	11(4)	100	0	0	0	2.0560
"7.-13.	7.9	117	0	80	518	0	20	0.6387
"7.-13. ⁺	7.0(1)	112	16(6)	100	0	0	0	1.9964
3.-13.	7.6	112	0	84(1)	515	0	16	0.8100
3.-13. ⁺	7.0(1)	112	13(4)	100	0	0	0	2.5022

⁺In diesen Auswertungen wurden die Kernquadrupolwechselwirkungsparameter des kristallinen MoS₂ herangezogen

⁺⁺Diese Messung erfolgte in Vakuum bei 773 K ohne chemische Umsetzung

"Diese Messung erfolgte in Vakuum bei RT ohne chemische Umsetzung

Tabelle T.5.3.3.1.e : Thiophenkonversion (pur), statische Wechselwirkung und schnelle

Relaxation

Tag	A ₂₂ [%]	ω_1 [MRad/s]	$\delta_1 \omega_1$ [MRad/s]	α_1 [%]	ω_2 [MRad/s]	$\delta_2 \omega_2$ [MRad/s]	α_2 [%]	τ_{Relax} [ns]	Anteil Relax. [%]	χ^2
1.	10	113(1)	0	82(1)	645	0	18			0.9422
2.	9.5	112	0	54	0	0	0	6.14(28)	46	0.5739
3.	9.2	112	0	50	0	0	0	5.93(26)	50	0.8049
2.-3.	9.4	112	0	50	0	0	0	5.85(20)	50	0.8934
2.-3.	9.4	101	0	58	0	0	0	4.40(18)	42	0.9095
1.-3.	9.4	112	0	54	0	0	0	5.85(22)	46	1.2568
1.-3.	9.4	101	0	54	0	0	0	4.88(17)	46	1.0640
⁺⁺ 3.-6.	8.1	100	0	58	0	0	0	3.00(15)	42	0.8314
"7.-13.	7.9	117	0	80	518	0	20		0	0.6387

⁺⁺Diese Messung erfolgte in Vakuum bei 773 K ohne chemische Umsetzung

"Diese Messung erfolgte in Vakuum bei RT ohne chemische Umsetzung

Tabelle T.5.3.1.f : Produktverteilung bei der Thiophenkonversion (pur)

Zeit n. Beginn d.Rk. [h]	CH ₄ [%]	C ₄ H ₄ S [%]	C ₃ H ₈ [%]	C ₄ H ₆ /C ₄ H ₈ [%]	C ₄ H ₁₀ [%]	n. ident. [%]	C ₄ H ₈ (?) [%]
3	0.9	3.0	2.9	5.6	30.3	2.3	55.1
6	1.4	2.4	2.4	6.4	31.3	3.5	52.7
24	1.0	2.2	2.6	5.4	27.6	4.7	56.5
28	3.8	3.7	2.2	7.0	30.7	3.9	48.7
30	0.6	4.1	2.6	6.2	35.7	4.1	46.7
31	1.9	4.8	2.4	6.4	29.0	3.3	52.2
32	2.5	4.3	3.7	6.1	26.5	3.4	53.6
37	1.6	2.5	1.5	6.2	24.5	3.9	59.9
42	2.1	2.3	1.5	3.9	18.3	2.3	69.7
45	1.9	2.0	1.2	4.0	16.1	2.1	72.6
46	1.6	1.4	1.1	4.4	25.9	1.9	63.8
48	1.7	1.5	1.3	3.7	17.6	2.0	72.1
50	1.2	1.5	1.3	2.9	14.4	1.8	76.9

5.3.2. Umsetzung des vorsulfidierten Katalysators mit einem Gemisch Kohlenmonoxid/Wasserstoff bei 623 K

Bei der Umsetzung sulfidierter Katalysatoren mit CO/H_2 wird keine nennenswerte Methanisierung beobachtet /KAN 83/. Bei diesem Gemisch sollte spektroskopisch der Einfluß auf den Katalysator untersucht werden, falls chemisch wie in dem vorliegenden Fall keine Umsetzung erfolgt. Da CO oft als Testmolekül zur Bestimmung der reaktiven Zentren des Katalysators eingesetzt wird, sollte die Einwirkung dieser Substanz auf den EFG untersucht werden. Es war außerdem zu klären, ob ein Teil der ^{99}Tc -Sonden auch hier dynamisches Verhalten zeigt, oder ob dieses besondere Verhalten auf die Thio-phenkonversion beschränkt ist.

Die Daten sind Tabelle T.5.3.2.a(b) aufgeführt und die zugehörigen Spektren in Abbildung A.5.3.2.a bis A.5.3.2.d dargestellt. Auch hier lassen die Ergebnisse mit beiden Varianten der vorher beschriebenen Wechselwirkungen (Kap. 5.2.2.2.) auswerten. Die zweite Auswertemethode mit einem Anteil schneller Relaxation ist etwas schlechter. Es wird nur eine statische Wechselwirkung mit $\omega_1 = 111\text{--}114(2)$ MRad/s mit $\alpha_1 = 100\%$ beobachtet.

Gaschromatographisch wird keine Umsetzung beobachtet. Im oberen Teil des Reaktionsrohres kommt es lediglich zu einer metallischen Verspiegelung.

Eine anschließende Wasserstoffbehandlung ohne CO führt in den TDPAC-Spektren zu keinerlei Veränderungen mehr.

Tabelle T.5.3.2.a : Behandlung des vorsulfidierten Mo12Al-Katalysators mit einem Gemisch Wasserstoff/Kohlenmonoxid, nur statische Wechselwirkungen

Tag	A ₂₂ [%]	ω_1 [MRad/s]	$\delta_1 \omega_1$ [MRad/s]	α_1 [%]	χ^2
1.	8.6	114 (2)	15 (4)	100	0.5360
2.	8.7	111 (2)	26 (4)	100	0.6053
1.-2. +	8.7	112 (2)	25 (3)	100	0.6203
3.-6. +	8.7	112 (2)	21 (2)	100	0.6430
3.-7. +	7.8	113 (1)	18 (2)	100	0.8264
1.-7. +	7.9	111 (1)	18 (2)	100	0.7617

+ Ab dem dritten Tag wurde nur noch Wasserstoff bei 623 K eingeleitet

Tabelle T.5.3.2.b : Behandlung des vorsulfidierten Mo12Al-Katalysators mit einem Gemisch Wasserstoff/Kohlenmonoxid, statische Wechselwirkungen und Anteil schnelle Relaxation

Tag	A ₂₂ [%]	ω_1 [MRad/s]	$\delta_1 \omega_1$ [MRad/s]	α_1 [%]	τ_{Relax} [ns]	Anteil Relax. [%]	χ^2
1.	8.6	112	0	65	7.36(77)	35	0.5781
2.	8.6	112	0	65	8.31(77)	35	0.7294
1.-2.	8.6	112	0	65	8.14(55)	35	0.6202
3.-6. ⁺	8.6	112	0	65	8.36(52)	35	0.6567
3.-7. ⁺	7.8	118	0	69	9.22(62)	31	0.9136
3.-7. ⁺	7.8	120	0	65	9.45(56)	35	0.8960
1.-7. ⁺	8.1	112	0	60	7.52(28)	40	0.8250

⁺Ab dem dritten Tag nur noch Wasserstoff bei 623 K eingeleitet

5.4.

Beschreibung der Abbildungen

- Abb. A.3.2. : Modulation des exponentiellen Abfalls der Koinzidenz-zählrate
- Abb. A.3.2.1.a : Kernquadrupolaufspaltung eines 5/2-Kernspinsystems
- Abb. A.3.2.1.b : Abhängigkeit der Pulverkoeffizienten a_i und des Frequenzverhältnisses ω_2/ω_1 vom Asymmetrieparameter η
- Abb. A.3.2.2. : Kernquadrupolwechselwirkungen des Kernspins 5/2 in Pulverproben
- Abb. A.4.2.1. : Schematischer Aufbau der Katalyseapparatur
- Abb. A.4.2.3. : Schema des Vier-Detektor-TDPAC-Spektrometers
- Abb. A.5.1.1.1. : $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen von kristallinem Ammoniumparamolybdat
- Abb. A.5.1.1.2.a: pH-Verhalten wässriger Ammoniumparamolybdatlösungen als Funktion der Konzentration
- Abb. A.5.1.1.2.b: $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen wässriger Ammoniumparamolybdatlösungen bei 77 K als Funktion des pH-Wertes
- Abb. A.5.1.1.2.c: $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen wässriger Ammoniumparamolybdatlösungen bei 77 K als Funktion des pH-Wertes
- Abb. A.5.1.1.2.d: Dreidimensionale Darstellung der fouriertransformierten $A_2 G_2$ -Spektren wässriger Ammoniumparamolybdatlösungen bei 77 K als Funktion des pH-Wertes
- Abb. A.5.1.1.3 : $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen der thermischen Zersetzung von kristallinem Ammoniumparamolybdat als Funktion der Zersetzungstemperatur

Abb. A.5.1.1.4.a: $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen des bestrahlten MoO_3 (zeitliche Entwicklung nach der Bestrahlung)

Abb. A.5.1.1.4.b: $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen des bestrahlten MoO_3 (zeitliche Entwicklung nach der Bestrahlung)

Abb. A.5.1.2.1.a: $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen feuchter PF-imprägnierter MoAl-Katalysatorvorstufen als Funktion der Beladung bei 300 K

Abb. A.5.1.2.1.b: $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen feuchter PF-imprägnierter MoAl-Katalysatorvorstufen als Funktion der Beladung bei 77 K

Abb. A.5.1.2.1.c: Relative Anteile der NQI-Frequenzen feuchter PF-imprägnierter MoAl-Katalysatorvorstufen bei verschiedener Temperatur als Funktion der Beladung

Abb. A.5.1.2.1.d: $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen feuchter PF-imprägnierter Mo12Al-Katalysatoren während der Äquilibrierung (zeitlicher Verlauf)

Abb. A.5.1.2.1.e: Relative Anteile der NQI-Frequenzen während der Äquilibrierung (zeitlicher Verlauf)

Abb. A.5.1.2.1.f: $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen feuchter PF-imprägnierter Mo12Al-Katalysatoren während der Äquilibrierung (zeitlicher Verlauf)

Abb. A.5.1.2.1.g: Relative Anteile der NQI-Frequenzen während der Äquilibrierung (zeitlicher Verlauf)

Abb. A.5.1.2.2.a: relativer pH-Anstieg in wässrigen Ammoniumparamolybdat-Lösungen als Funktion der zugesetzten Menge an $\gamma-Al_2 O_3$ (zeitlicher Verlauf)

Abb. A.5.1.2.2.b: $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen feuchter EA-imprägnierter MoAl-Katalysatoren und zugehöriger überstehender Lösungen als Funktion der Äquilibrierungsdauer

- Abb. A.5.1.2.2.c: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen feuchter EA-imprägnierter MoAl-Katalysatoren und zugehöriger überstehender Lösungen als Funktion der Aquilibrierungsdauer
- Abb. A.5.1.2.2.e: Relative Anteile der Wechselwirkungen feuchter EA-imprägnierter MoAl-Katalysatoren und zugehöriger überstehender Lösung als Funktion der Aquilibrierungsdauer
- Abb. A.5.1.3.1. : A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen einer getrockneten und einer calcinierten Mo12Al-Katalysatorvorstufe
(1. Temperatur = Temperatur der thermischen Behandlung,
2. Temperatur = Temperatur bei der TDPAC-Messung)
- Abb. A.5.1.4. : A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen calcinierter nachimprägnierter Mo12Al-Katalysatorvorstufen
(1. Temperatur = Temperatur der Calcinierung bei Mo(Ni)-Imprägnierung, 2. Temperatur = Temperatur bei der TDPAC-Messung;
K-nachimprägnierte oxidische Vorstufen wurden im Anschluß an den 2. Imprägnierungsschritt ausschließlich bei 393 K getrocknet)
- Abb. A.5.2.1.1. : A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen eines MoS₂-Einkristalls in verschiedenen Orientierungen und Summenspektrum dieser einzelnen Messungen
- Abb. A.5.2.1.2. : (oben) A_2G_2 -Spektrum mit Fouriertransformation von polykristallinem MoS₂ nach der Herstellung gemessen bei Raumtemperatur.
(unten) A_2G_2 -Spektrum mit Fouriertransformation von polykristallinem MoS₂ nach der Herstellung behandelt im Vakuum bei 773 K mit anschließender Wasserstoffbehandlung bei der Meßtemperatur von 623 K

- Abb. A.5.2.1.3.a: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen des hochdispersen MoS_2 bei verschiedenen Behandlungen (1. Temperatur = Temperatur bei der chemischen Behandlung, 2. Temperatur = Temperatur bei der TDPAC-Messung)
- Abb. A.5.2.1.3.b: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen des hochdispersen MoS_2 bei verschiedenen Behandlungen (1. und 2. Temperatur = Temperaturen bei den einzelnen chemischen Behandlungen 3. Temperatur = Temperatur bei der TDPAC-Messung)
- Abb. A.5.2.1.3.c: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen der Herstellung des $H_x MoS_2$ aus seinen Vorstufen (angegebene Temperatur = Temperatur bei der thermischen Behandlung; die TDPAC-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.
- Abb. A.5.2.1.3.d: A_2G_2 -Spektren des polykristallinen MoS_2 und des $H_x MoS_2$ im direkten Vergleich
- Abb. A.5.2.2.1.a: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen des vorsulfidierten $Mo_{12}Al$ -Katalysators (oben) und zusätzlich wasserstoffbehandelten $Mo_{12}Al$ -Katalysators (unten) bei einer Raumtemperaturmessung
- Abb. A.5.2.2.1.b: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter nachimprägnierter $Mo_{12}Al$ -Katalysatoren
- Abb. A.5.2.2.2. : A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter $Mo_{12}Al$ -Katalysatoren bei der Langzeitbehandlung mit Wasserstoff (verschiedene Arten der NQI-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)
- Abb. A.5.2.2.3.a: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter $Mo_{12}Al$ -Katalysatoren bei der anschließenden Vakuumbehandlung (statische NQI-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)

- Abb. A.5.2.2.3.b: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter Mo12Al-Katalysatoren bei der anschließenden Vakuumbehandlung (statische NQI-Wechselwirkungen und Anteil schnelle Relaxation, zeitliche Entwicklung)
- Abb. A.5.3.1.a : A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter Mo12Al-Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (statische NQI-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)
- Abb. A.5.3.1.b : A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter Mo12Al-Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (statische NQI-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)
- Abb. A.5.3.1.c : A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter Mo12Al-Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (statische NQI-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)
- Abb. A.5.3.1.d : A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter Mo12Al-Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (statische NQI-Wechselwirkungen und Anteil schnelle Relaxation, zeitliche Entwicklung)
- Abb. A.5.3.1.e : Chromatogramm der gasförmigen Produkte bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (10 Vol% Thiophen in Hexan)
- Abb. A.5.3.1.f : Produktverteilung bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (10 Vol% Thiophen in Hexan, zeitliche Entwicklung)
- Abb. A.5.3.1.g : A_2G_2 -Spektren und Fouriertransformationen sulfidierter Mo12Al-Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (statische NQI-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)

- Abb. A.5.3.1.h : A_2G_2 -Spektren und Fouriertransformationen sulfidierter $Mo_{12}Al$ -Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (statische NQI-Wechselwirkungen und Anteil schnelle Relaxation, zeitliche Entwicklung)
- Abb. A.5.3.1.i : A_2G_2 -Spektren und Fouriertransformationen sulfidierter $Mo_{12}Al$ -Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (statische NQI-Wechselwirkungen und Anteil schnelle Relaxation, zeitliche Entwicklung)
- Abb. A.5.3.1.k : Chromatogramm der gasförmigen Produkte bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit reinem Thiophen
- Abb. A.5.3.1.l : Produktverteilung bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit reinem Thiophen (zeitliche Entwicklung)
- Abb. A.5.3.2.a : A_2G_2 -Spektren und Fouriertransformationen sulfidierter $Mo_{12}Al$ -Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Kohlenmonoxid (nur statische NQI-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)
- Abb. A.5.3.2.b : A_2G_2 -Spektren und Fouriertransformationen sulfidierter $Mo_{12}Al$ -Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Kohlenmonoxid (nur statische NQI-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)
- Abb. A.5.3.2.c : A_2G_2 -Spektren und Fouriertransformationen sulfidierter $Mo_{12}Al$ -Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Kohlenmonoxid (statische NQI-Wechselwirkungen und Anteil schnelle Relaxation, zeitliche Entwicklung)
- Abb. A.5.3.2.d : A_2G_2 -Spektren und Fouriertransformationen sulfidierter $Mo_{12}Al$ -Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Kohlenmonoxid (statische NQI-Wechselwirkungen und Anteil schnelle Relaxation, zeitliche Entwicklung)

KOINZIDENZ - ZÄHLRATE

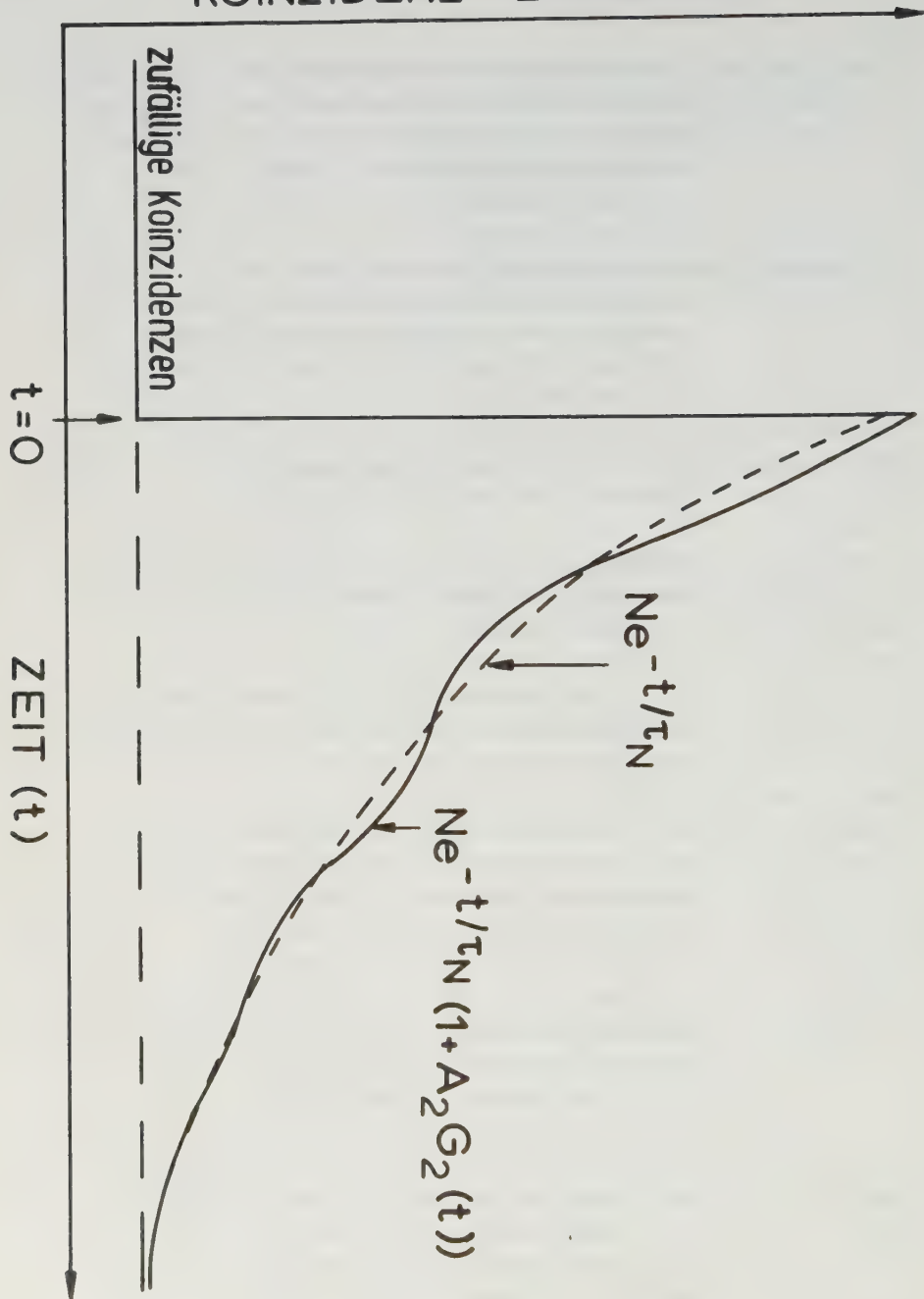


Abb. A.3.2.

: Modulation des exponentiellen Abfalls der Koinzidenz-
zählrate

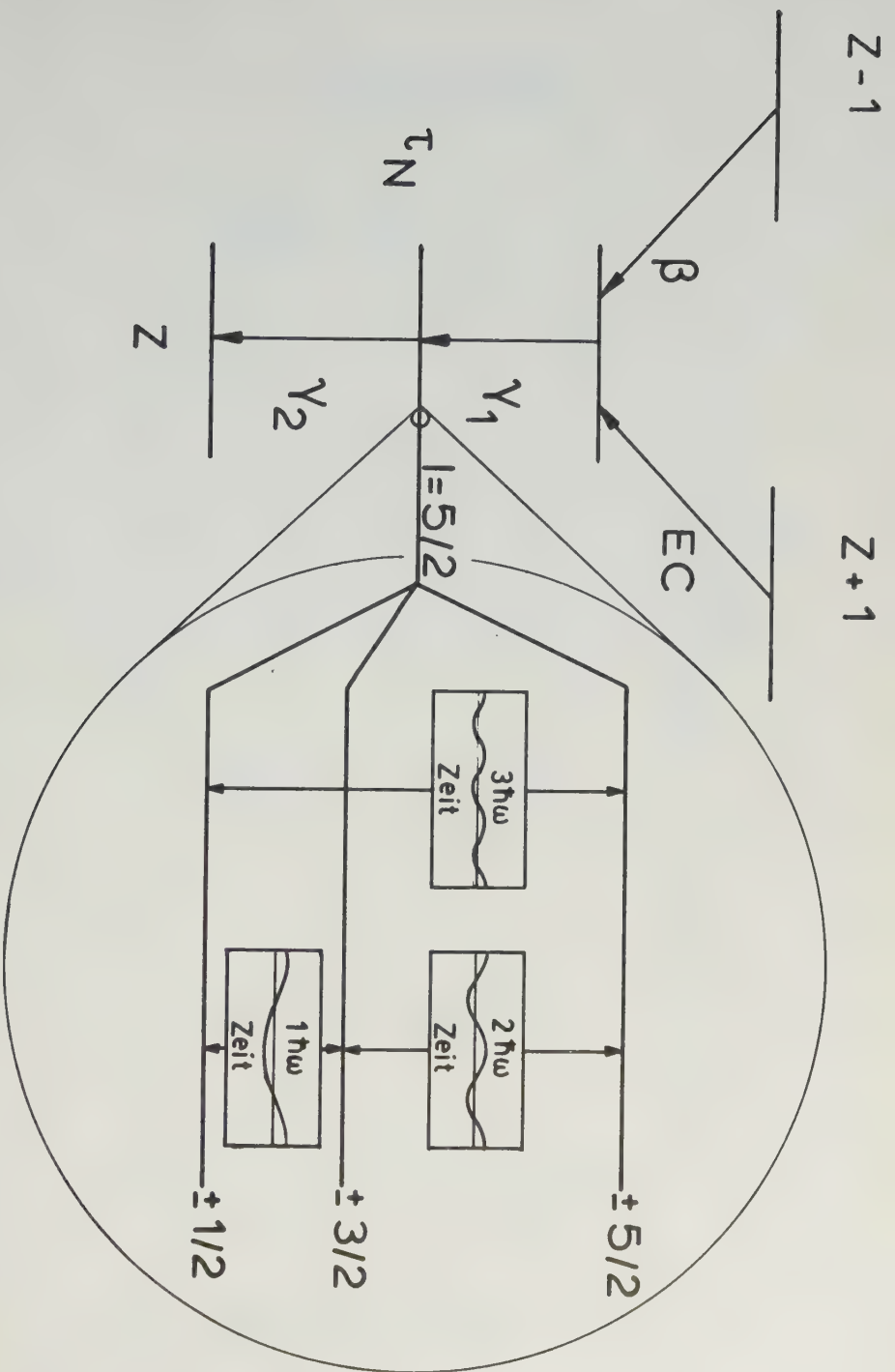


Abb. A.3.2.1.a : Kernquadrupolaufspaltung eines $5/2$ -Kernspinsystems

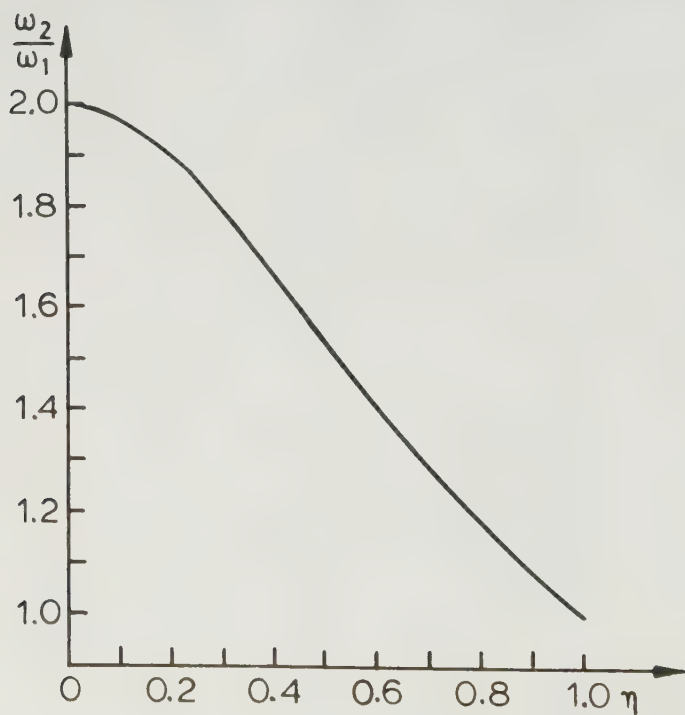
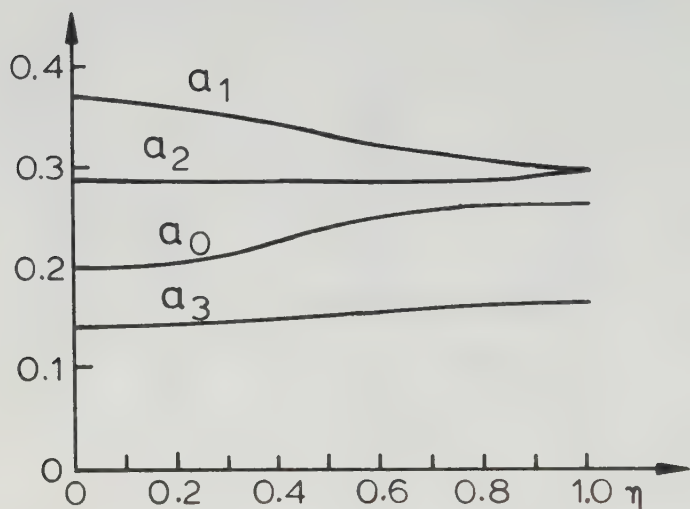


Abb. A.3.2.1.b : Abhängigkeit der Pulverkoeffizienten a_i und des Frequenzverhältnisses ω_2/ω_1 vom Asymmetrieparameter η

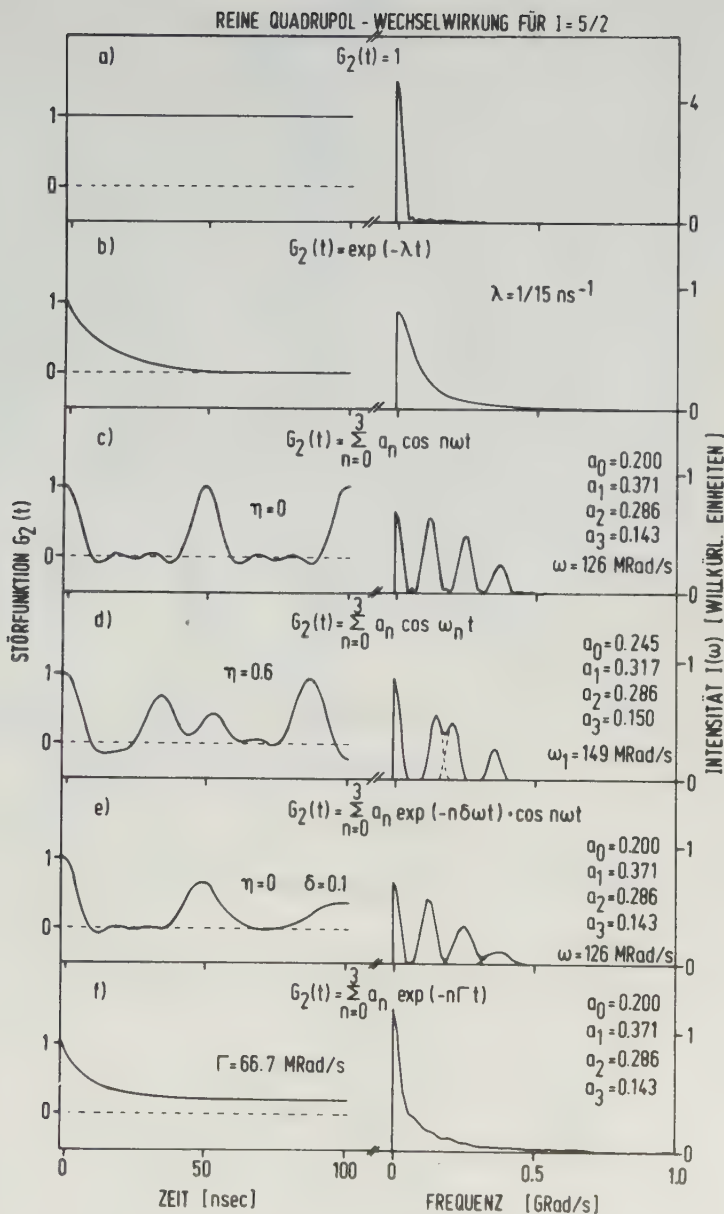


Abb. A.3.2.2. : Kernquadrupolwechselwirkungen des Kernspins 5/2 in Pulverproben

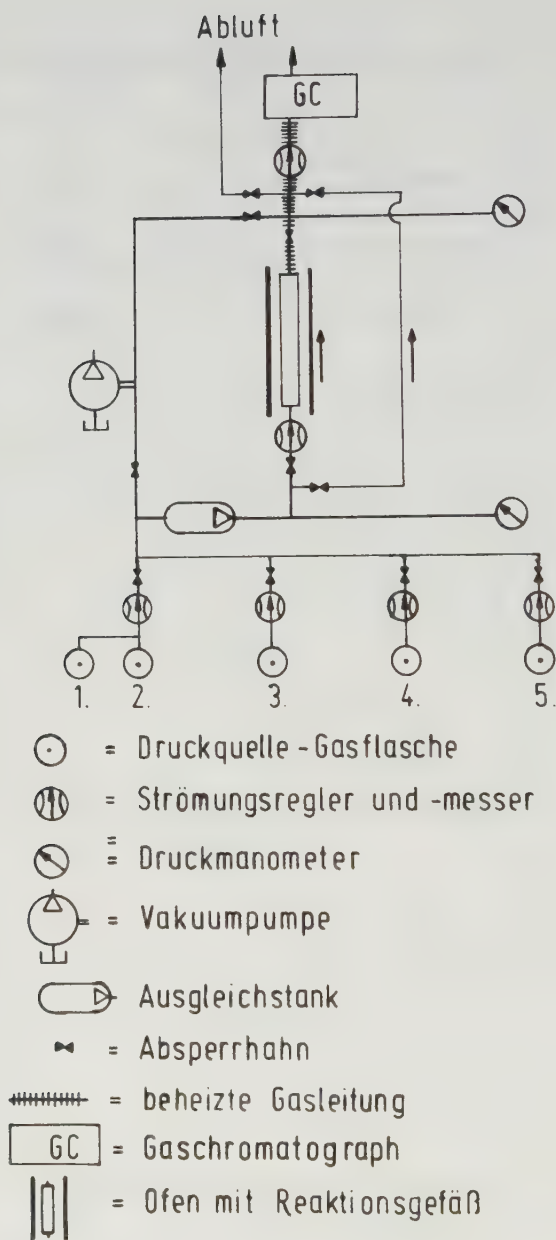


Abb. A.4.2.1. : Schematischer Aufbau der Katalyseapparatur

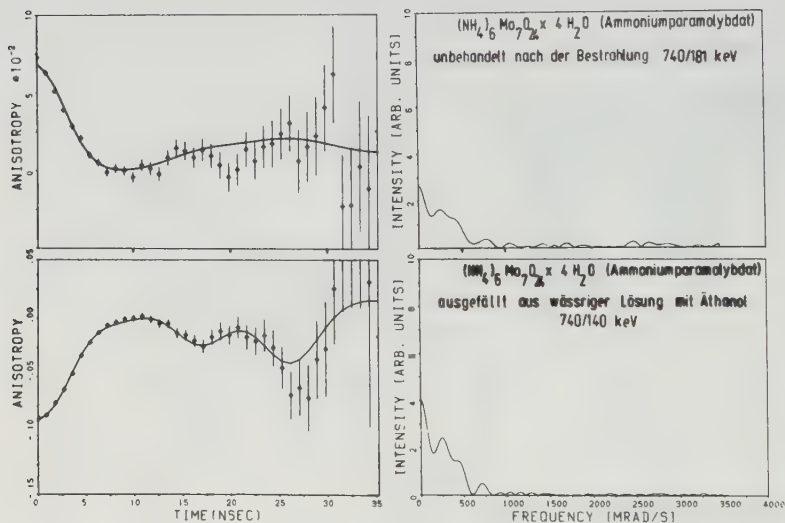


Abb. A.5.1.1.1. : A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen von kristallinem Ammoniumparamolybdat

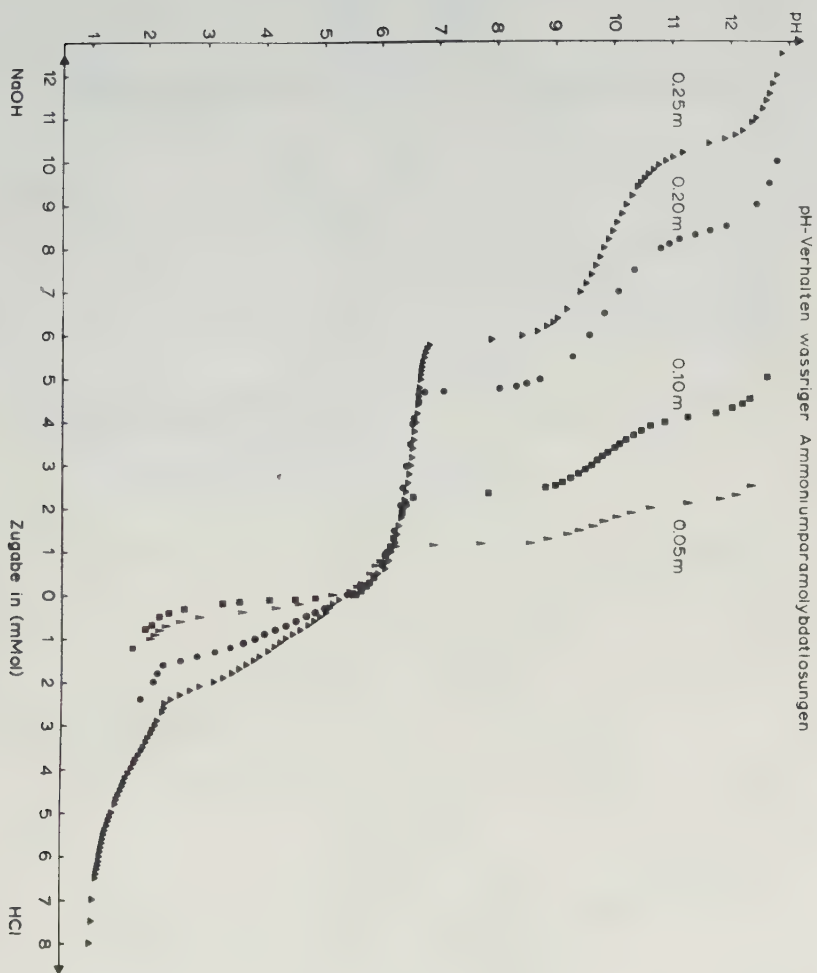


Abb. A,5.1.1.2.a: pH-Verhalten wässriger Ammoniumparamolybdatlösungen als Funktion der Konzentration

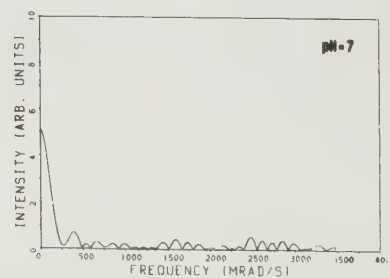
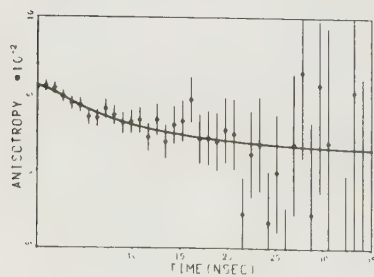
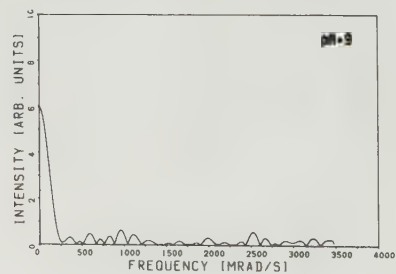
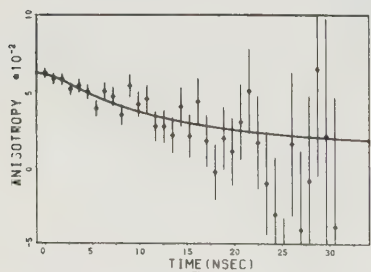
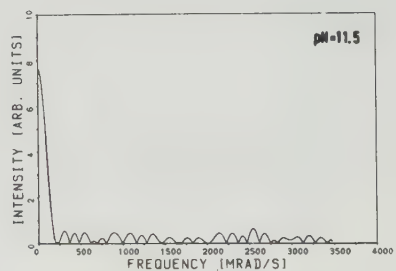
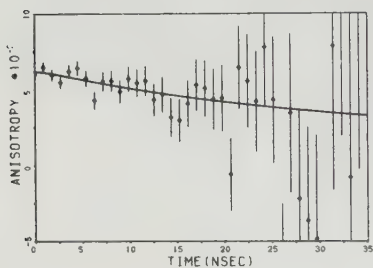
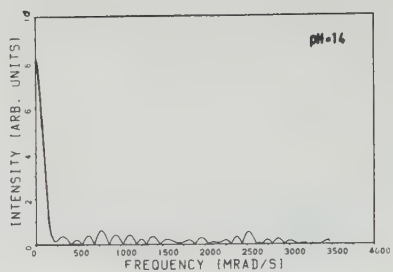
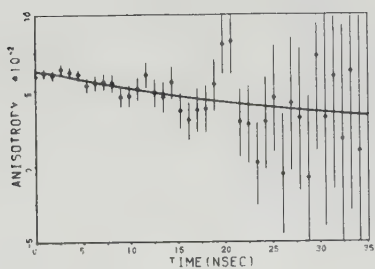


Abb. A.5.1.1.2.b: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen wässriger Ammoniumparamolybdatlösungen bei 77 K als Funktion des pH-Wertes

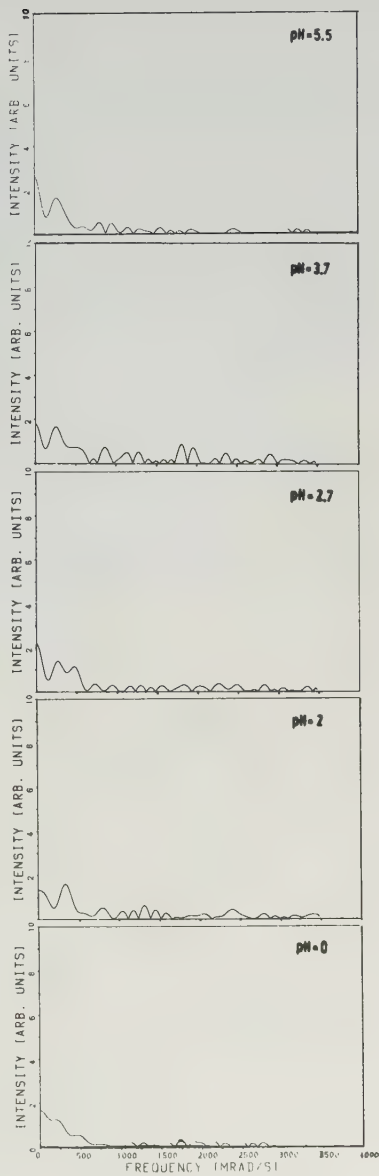
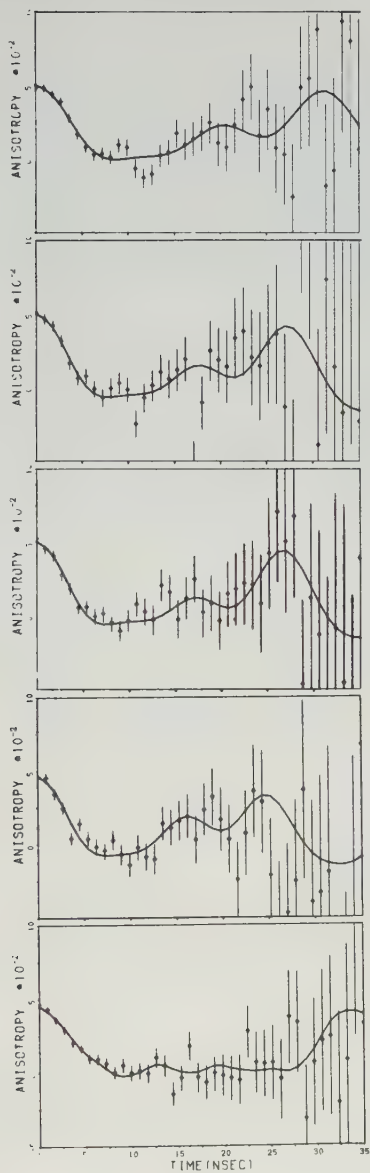


Abb. A.5.1.1.2.c: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen wässriger Ammoniumparamolybdatlösungen bei 77 K als Funktion des pH-Wertes

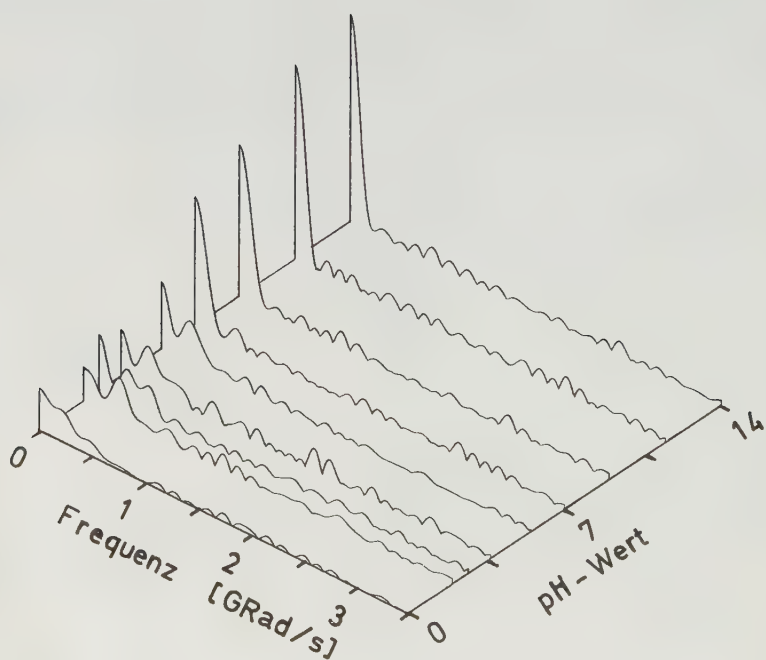


Abb. A.5.1.1.2.d: Dreidimensionale Darstellung der fouriertransformierten A_2G_2 -Spektren wässriger Ammoniumparamolybdatlösungen bei 77 K als Funktion des pH-Wertes

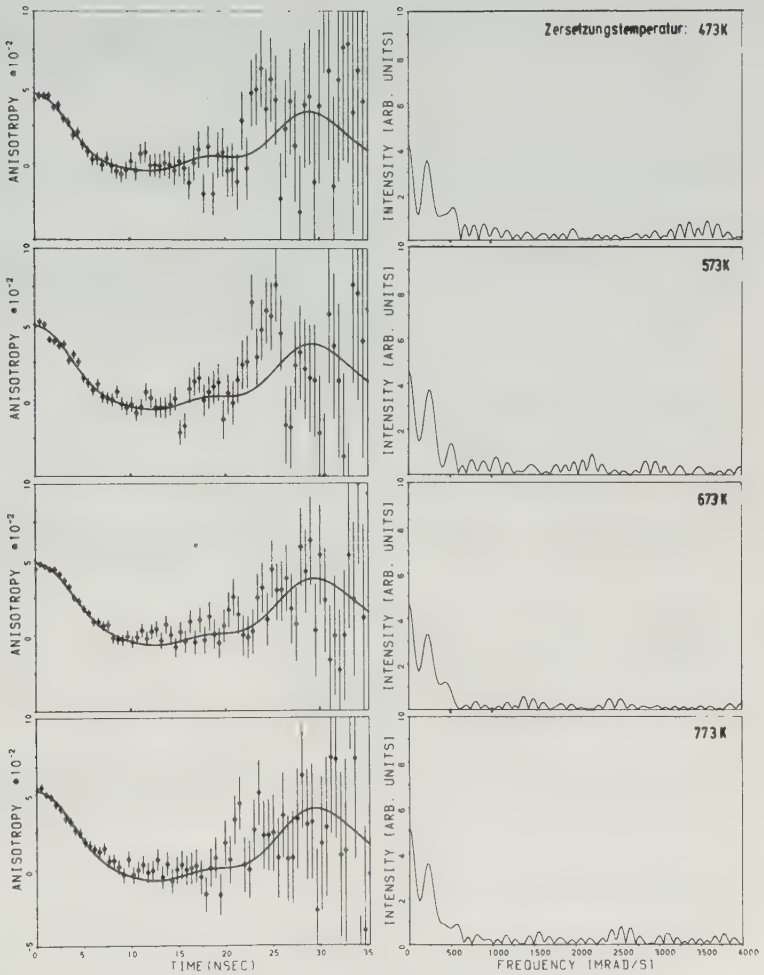


Abb. A.5.1.1.3 : $A_z G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen der thermischen Zersetzung von kristallinem Ammoniumparamolybdat als Funktion der Zersetzungstemperatur

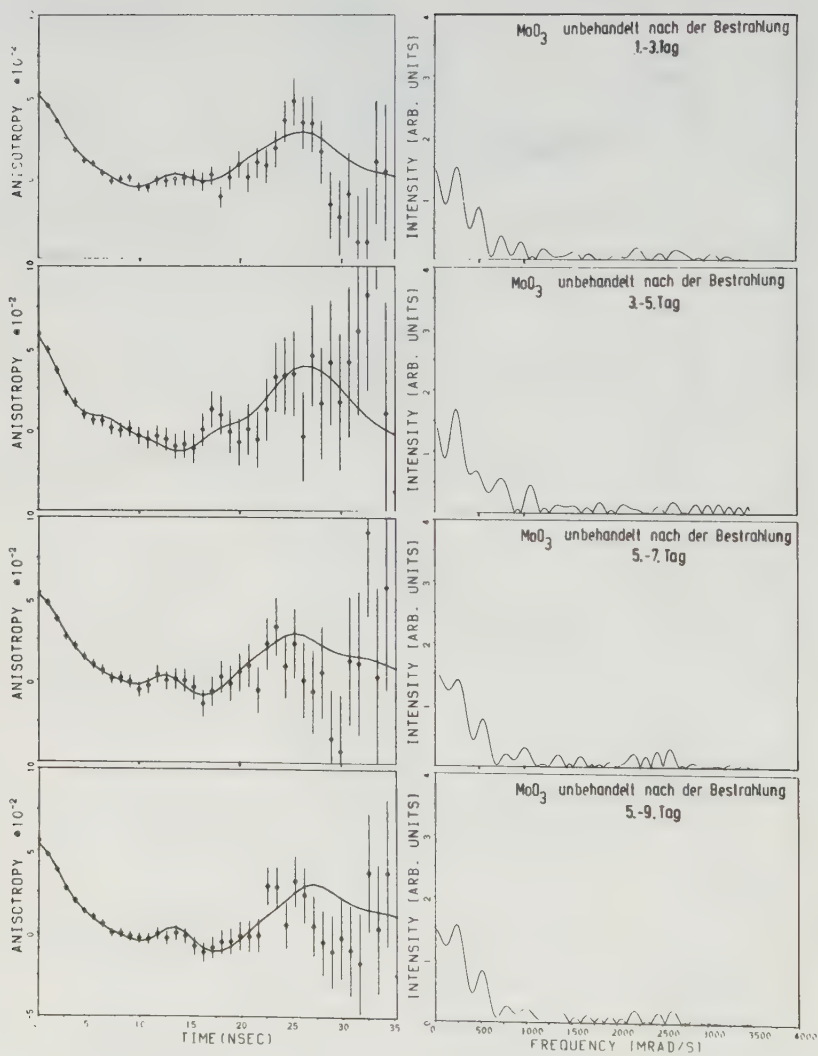


Abb. A.5.1.1.4.a: $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen des bestrahlten MoO_3 (zeitliche Entwicklung nach der Bestrahlung)

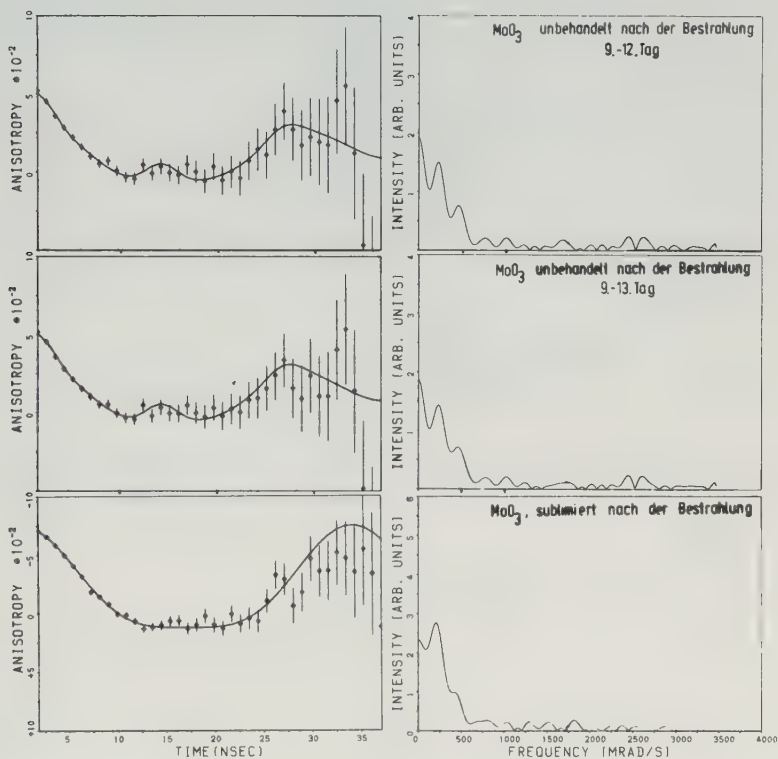


Abb. A.5.1.1.4.b: $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen des bestrahlten MoO_3 (zeitliche Entwicklung nach der Bestrahlung)

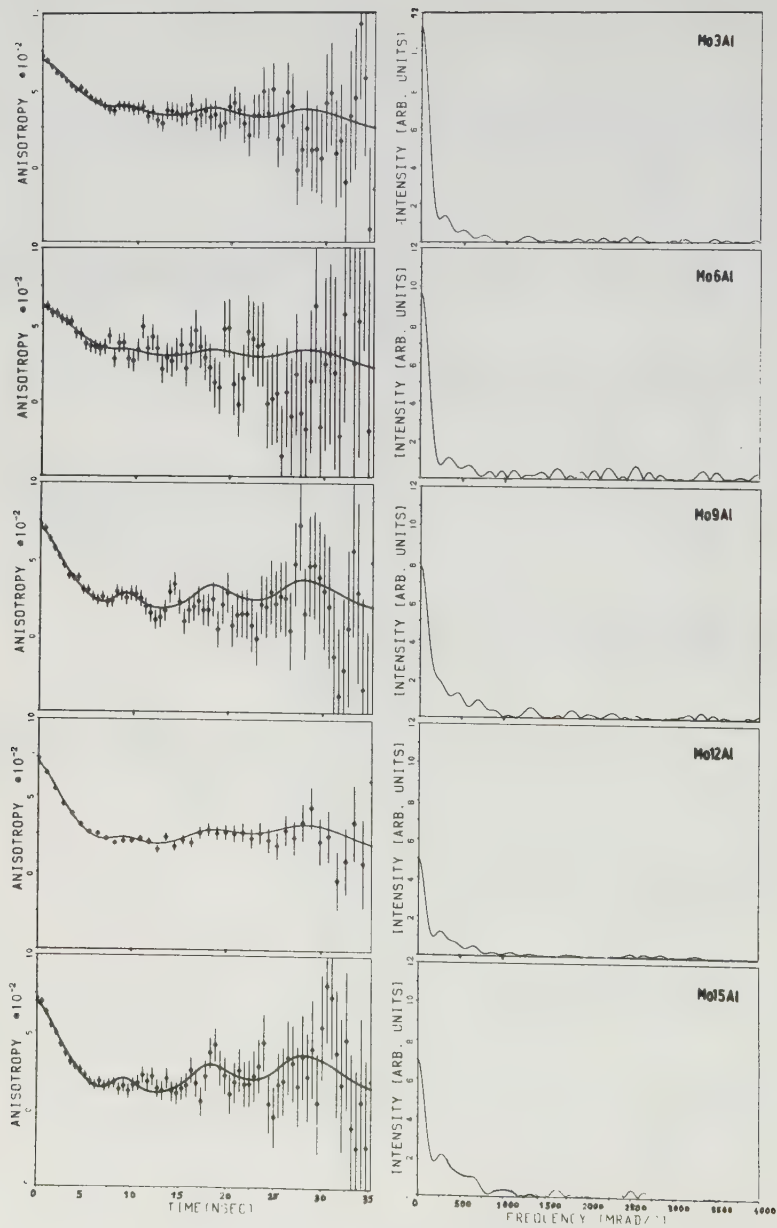


Abb. A.5.1.2.1.a: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen feuchter PF-imprägnierter MoAl-Katalysatorvorstufen als Funktion der Beladung bei 300 K

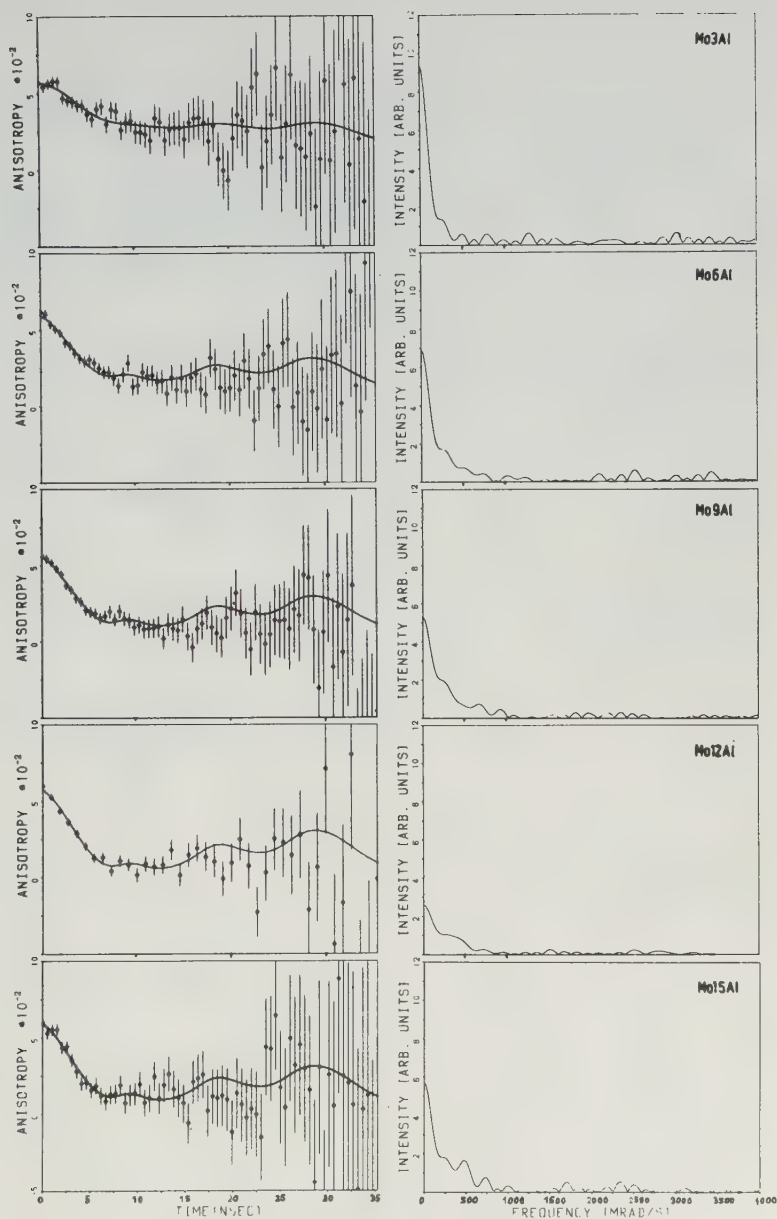


Abb. A.5.1.2.1.b: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen feuchter PF-impregnierter MoAl-Katalysatorvorstufen als Funktion der Beladung bei 77 K

Relative Anteile feuchter Molybdatkatalysatoren bei der PF-Imprägnierung

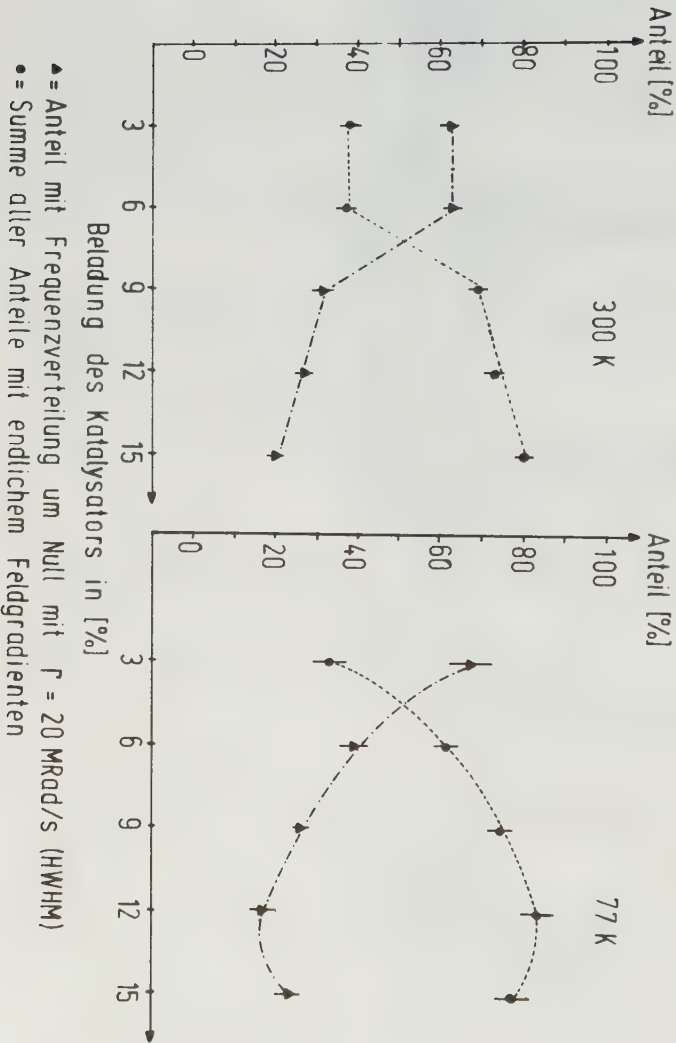


Abb. A.5.1.2.1.c: Relative Anteile der NQI-Frequenzen feuchter PF-imprägnierter MoAl-Katalysatorvorstufen bei verschiedener Temperatur als Funktion der Beladung

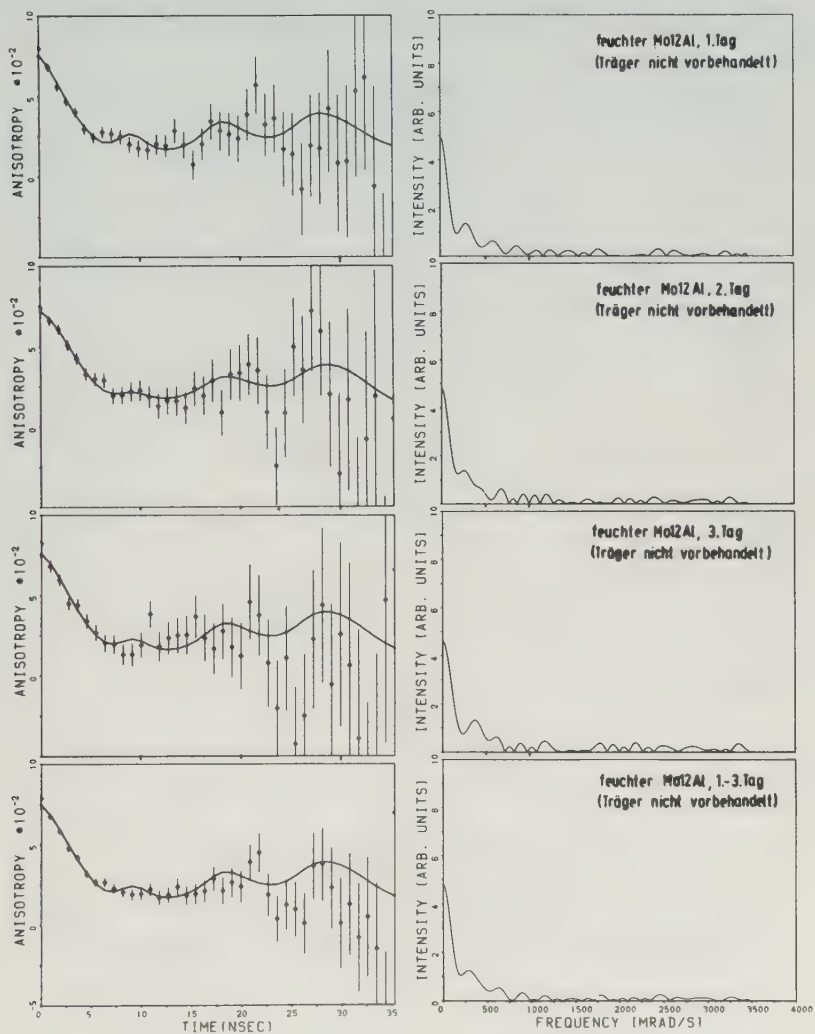
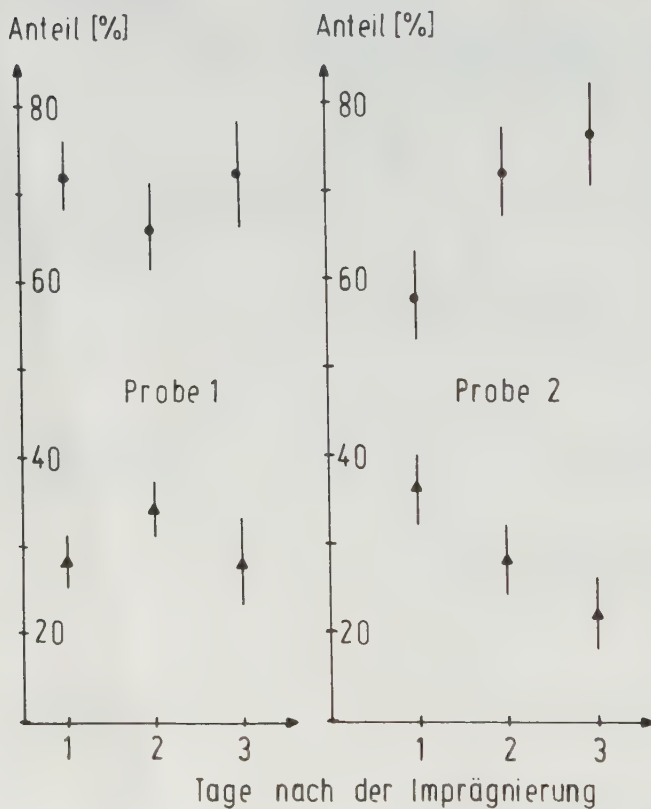


Abb. A.5.1.2.1.d: A_2G_z -Spektren mit Fouriertransformationen feuchter PF-imprägnierter Mo12Al-Katalysatoren während der Aquilibrierung (zeitlicher Verlauf)

Gleichgewichtseinstellung feuchter Mo12Al -Katalysatoren
bei 300 K (Träger ohne spezielle Vorbehandlung)



- ▲ = Anteil mit Frequenzverteilung um Null mit $\Gamma = 20 \text{ MRad/s}$
 • = Summe aller Anteile mit endlichem Feldgradienten

Abb. A.5.1.2.1.e: Relative Anteile der NQI-Frequenzen während der
Aquilibration (zeitlicher Verlauf)

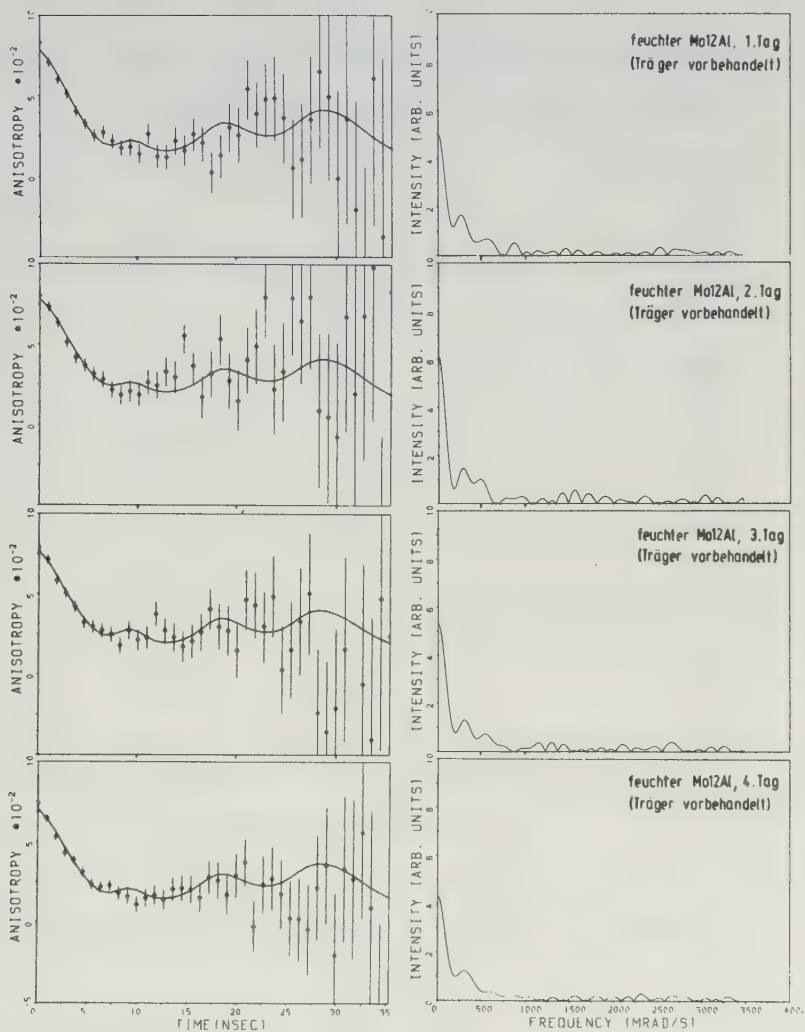
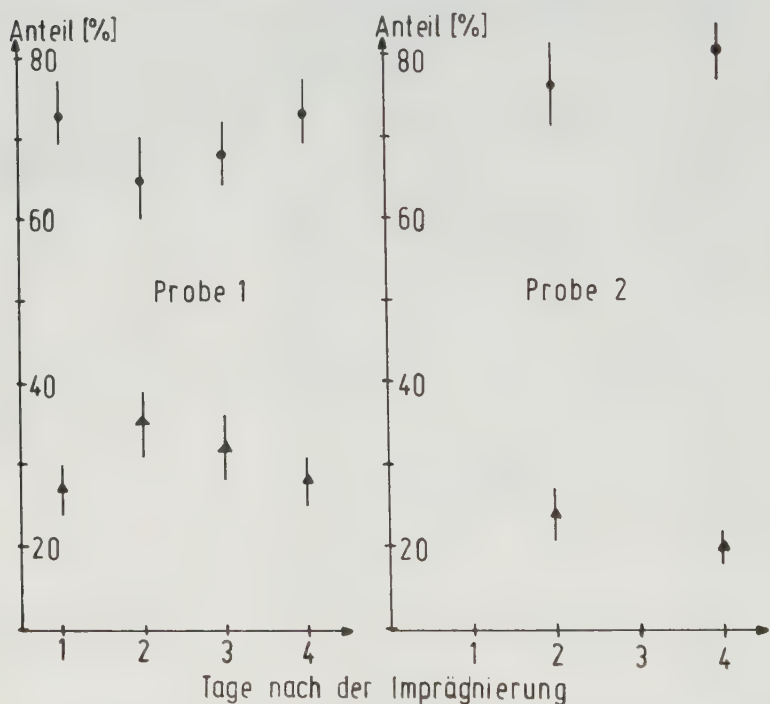


Abb. A.5.1.2.1.f: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen feuchter PF-imprägnierter $Mo_{12}Al$ -Katalysatoren während der Aquilibrierung (zeitlicher Verlauf)

Gleichgewichtseinstellung feuchter MoI_2Al -Katalysatoren
bei 300 K (Träger mit spezieller Vorbehandlung)



- ▲ = Anteil mit Frequenzverteilung um Null mit $\Gamma = 20 \text{ MRad/s}$
- = Summe aller Anteile mit endlichem Feldgradienten

Abb. A.5.1.2.1.g: Relative Anteile der NQI-Frequenzen während der
Aquilibrierung (zeitlicher Verlauf)

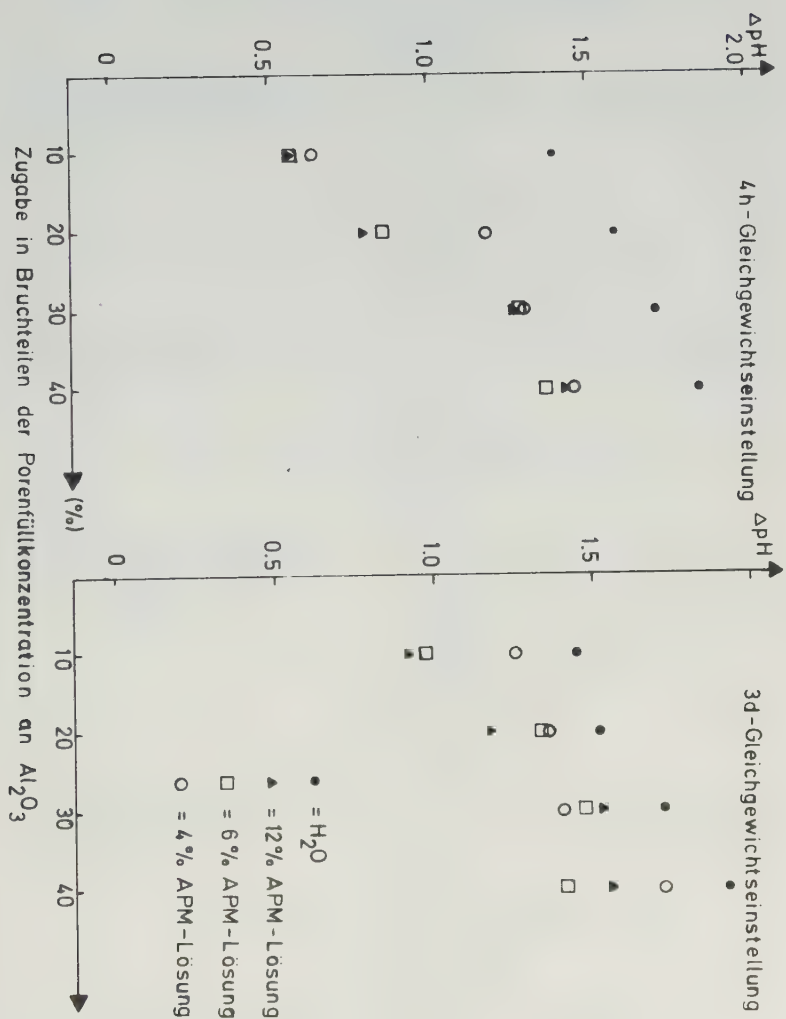


Abb. A.5.1.2.2.a: relativer pH-Anstieg in wässrigen Ammoniumparamolybdatlösungen als Funktion der zugesetzten Menge an $\gamma-Al_2O_3$ (zeitlicher Verlauf)

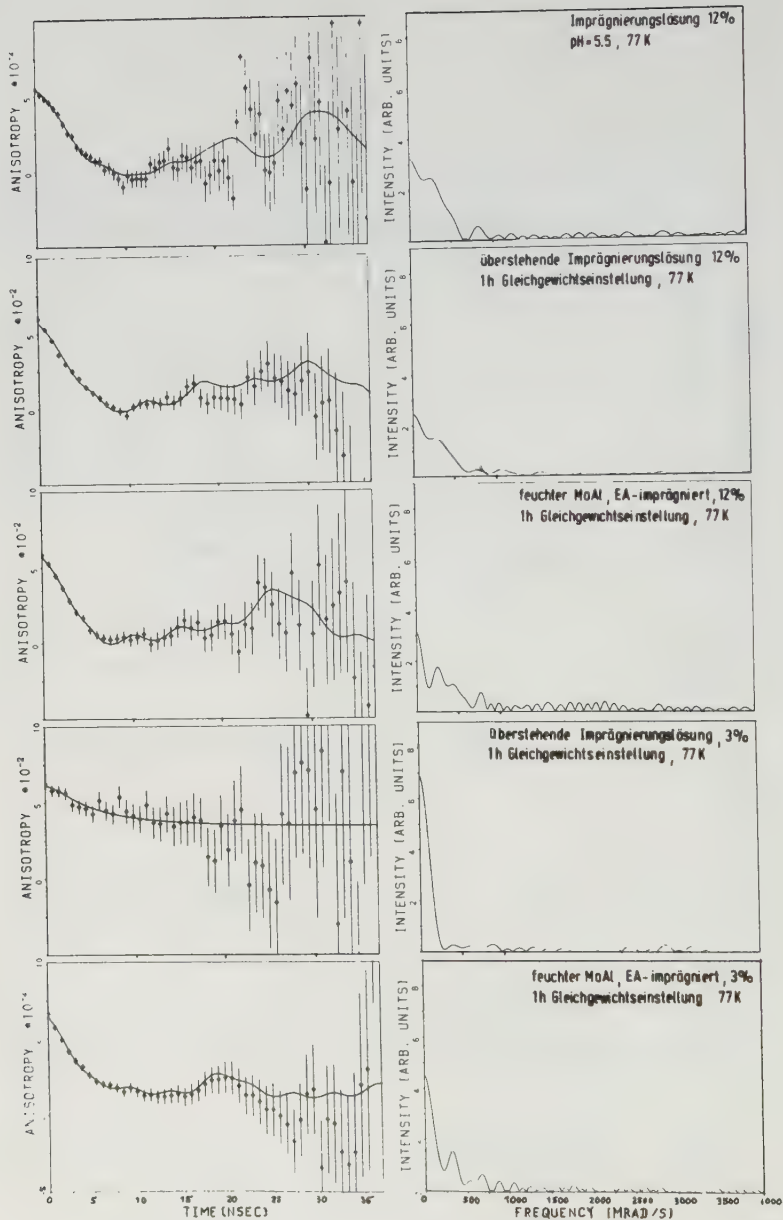


Abb. A.5.1.2.2.b: $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen feuchter EA-imprägnierter MoAl-Katalysatoren und zugehöriger überstehender Lösungen als Funktion der Aquilibrationsdauer

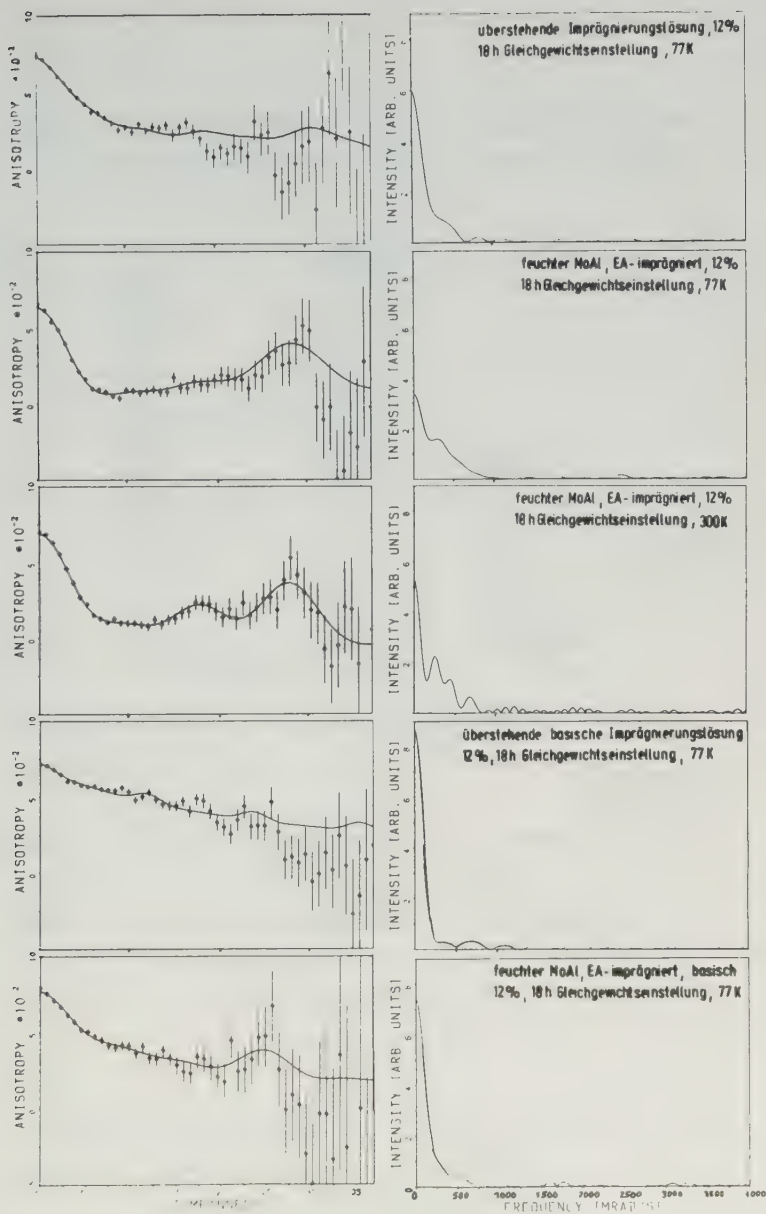


Abb. A.5.1.2.2.c: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen feuchter EA-imprägnierter MoAl-Katalysatoren und zugehöriger überstehender Lösungen als Funktion der Aquilibrierungsdauer

Verhalten wässriger Imprägnierlösungen und feuchter MoAl-Katalysatoren bei der EA-Imprägnierung

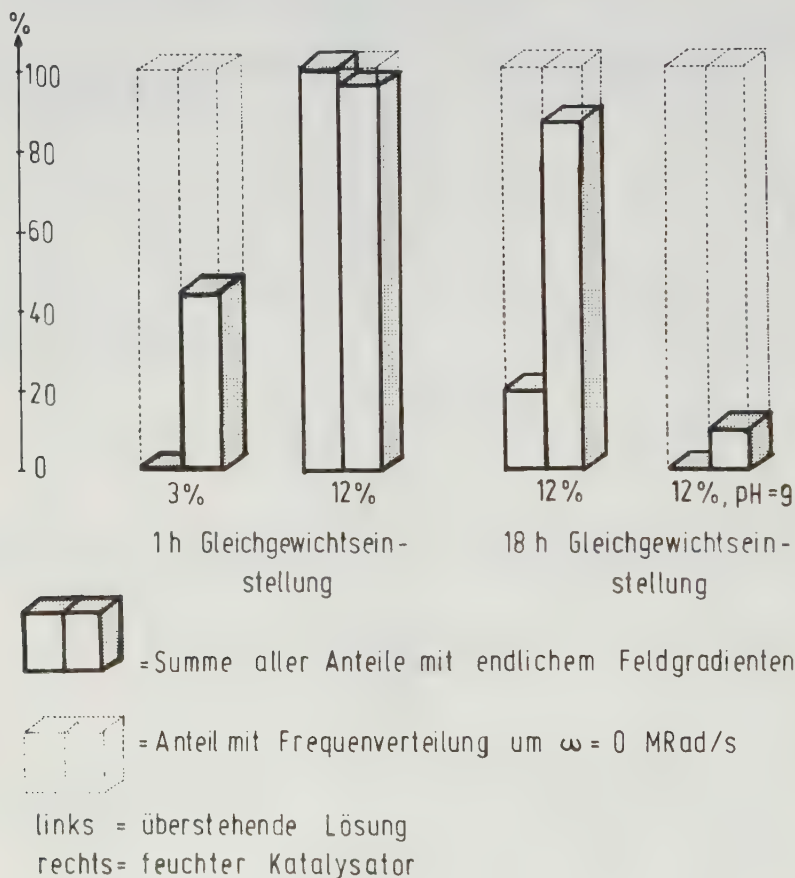


Abb. A.5.1.2.2.e: Relative Anteile der Wechselwirkungen feuchter EA-imprägnierter MoAl-Katalysatoren und zugehöriger überstehender Lösung als Funktion der Aquilibrierungsdauer

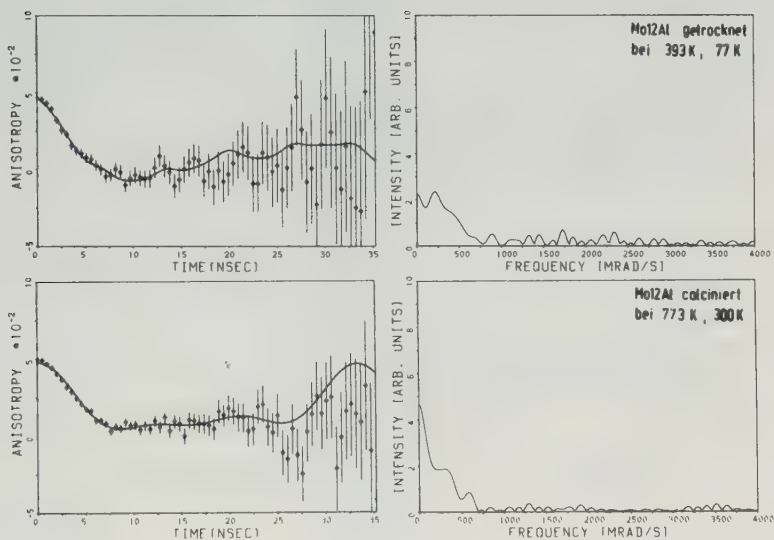


Abb. A.5.1.3.1. : A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen einer getrockneten und einer calcinierten Mo12Al-Katalysatorvorstufe

- (1. Temperatur = Temperatur der thermischen Behandlung,
2. Temperatur = Temperatur bei der TDPAC-Messung)

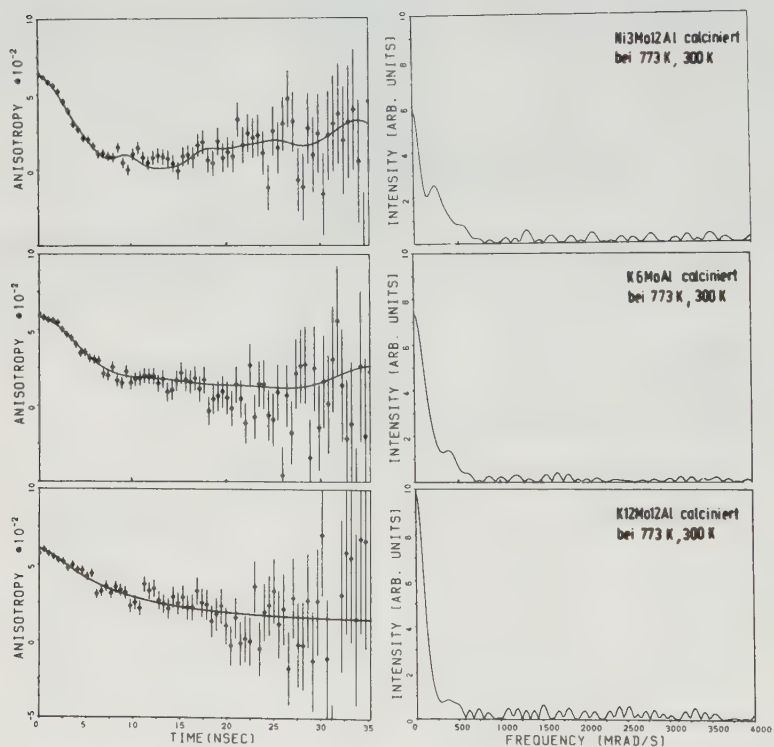


Abb. A.5.1.4. : $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen calcinierter nachimpragnierter Mo12Al-Katalysatorvorstufen
 (1. Temperatur = Temperatur der Calcinierung bei Mo(Ni)-Impragnierung, 2. Temperatur = Temperatur bei der TDPAC-Messung;
 K-nachimprägnierte oxidiische Vorstufen wurden im Anschluß an den 2. Impragnierungsschritt ausschließlich bei 393 K getrocknet)

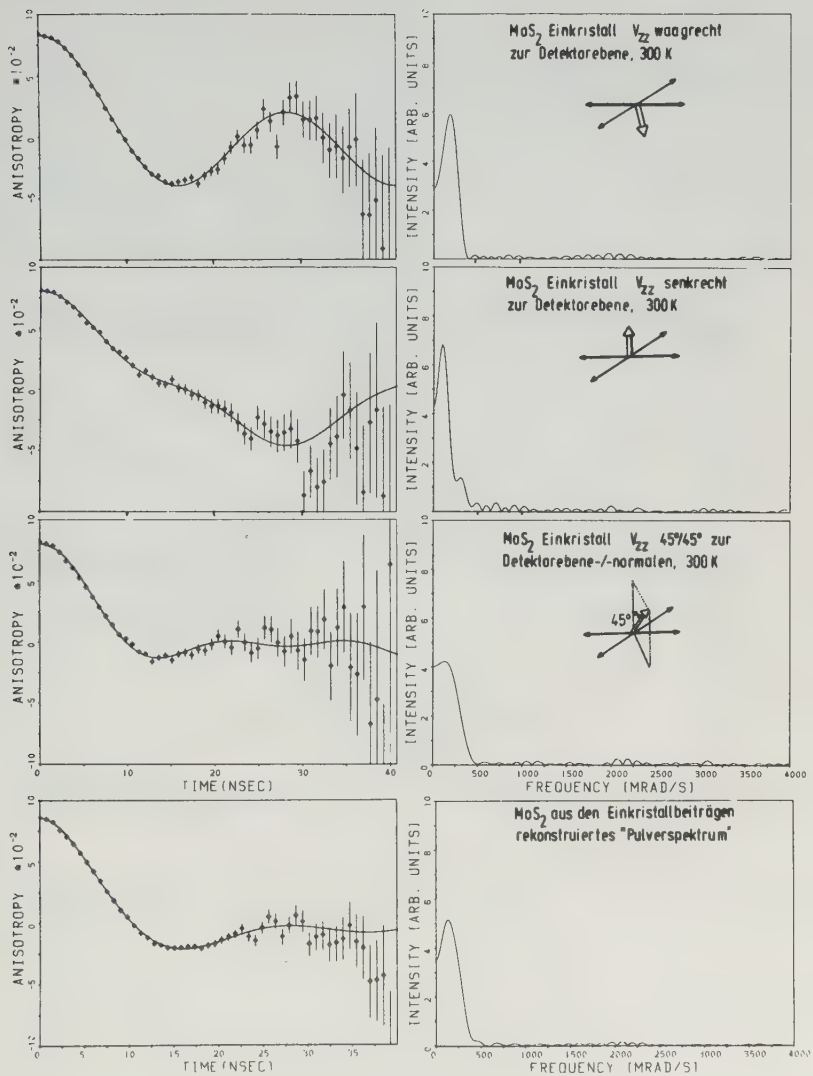


Abb. A.5.2.1.1. : A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen eines MoS_2 -Einkristalls in verschiedenen Orientierungen und Summenspektrum dieser einzelnen Messungen

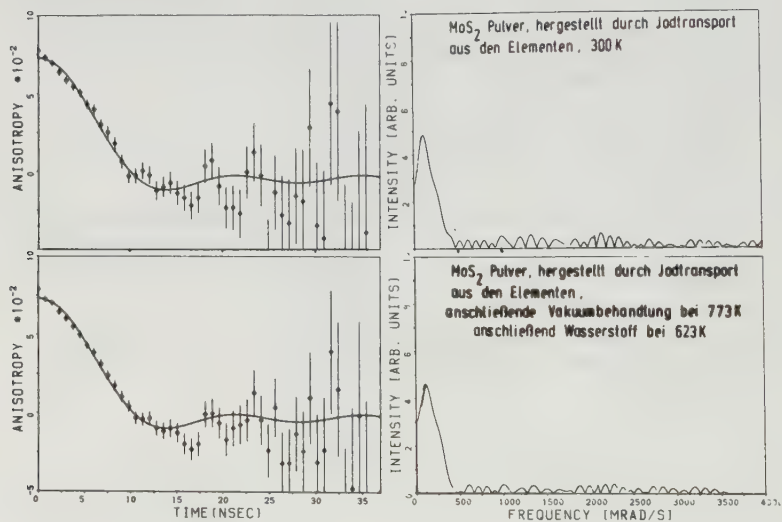


Abb. A.5.2.1.2. : (oben) A_2G_2 -Spektrum mit Fouriertransformation von polykristallinem MoS_2 nach der Herstellung gemessen bei Raumtemperatur.

(unten) A_2G_2 -Spektrum mit Fouriertransformation von polykristallinem MoS_2 nach der Herstellung behandelt im Vakuum bei 773 K mit anschließender Wasserstoffbehandlung bei der Meßtemperatur von 623 K

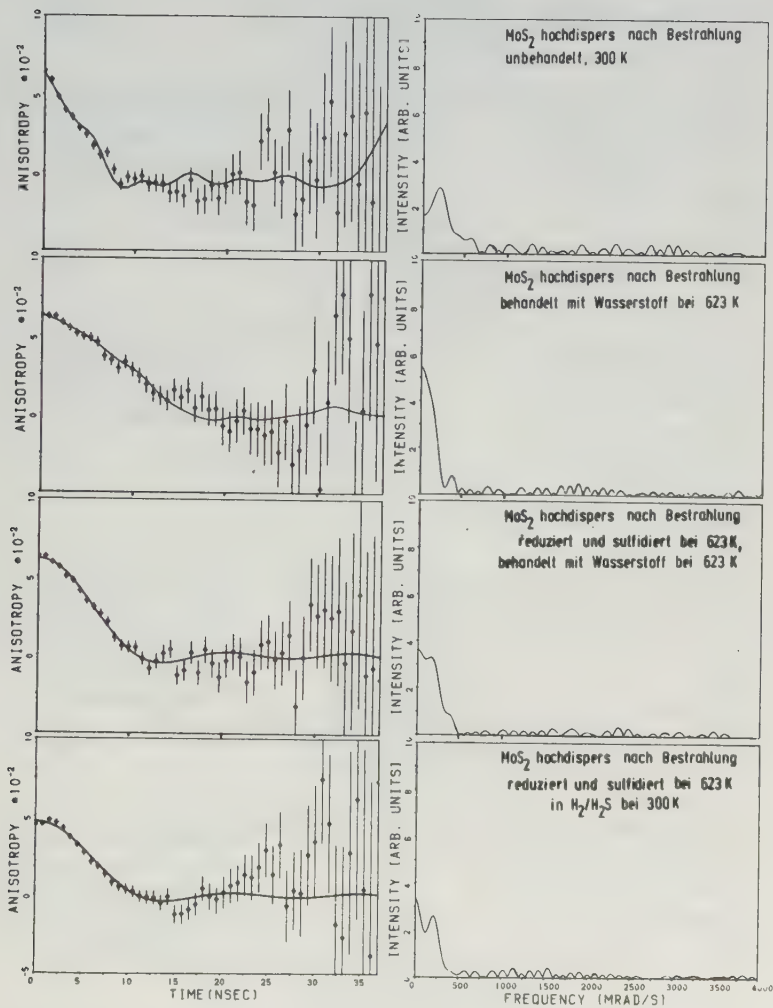


Abb. A.5.2.1.3.a: A_2G_z -Spektren mit Fouriertransformationen des hochdispersen MoS_2 bei verschiedenen Behandlungen (1. Temperatur = Temperatur bei der chemischen Behandlung, 2. Temperatur = Temperatur bei der TDPAC-Messung)

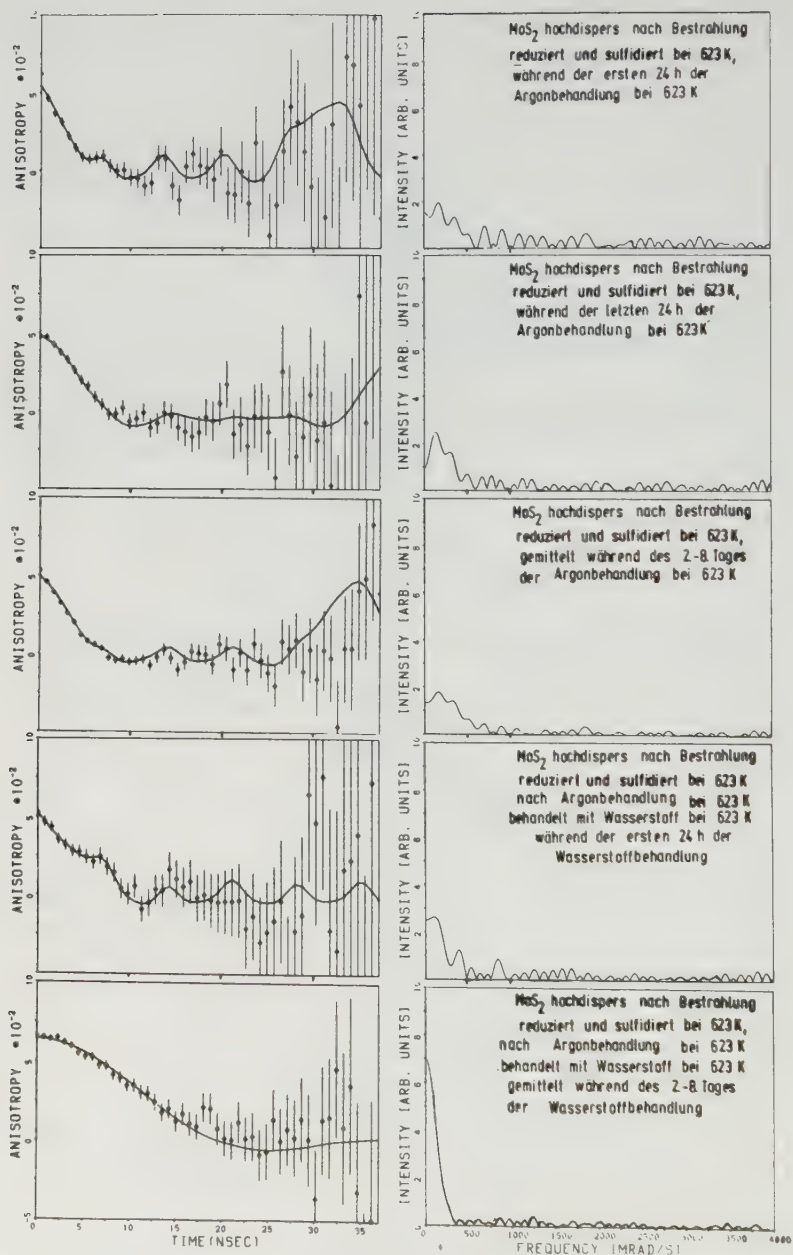


Abb. A.5.2.1.3.b: A₂G₂-Spektren mit Fouriertransformationen des hochdispersen MoS₂ bei verschiedenen Behandlungen (1. und 2. Temperatur = Temperaturen bei den einzelnen chemischen Behandlungen 3. Temperatur = Temperatur bei der TDPAC-Messung)

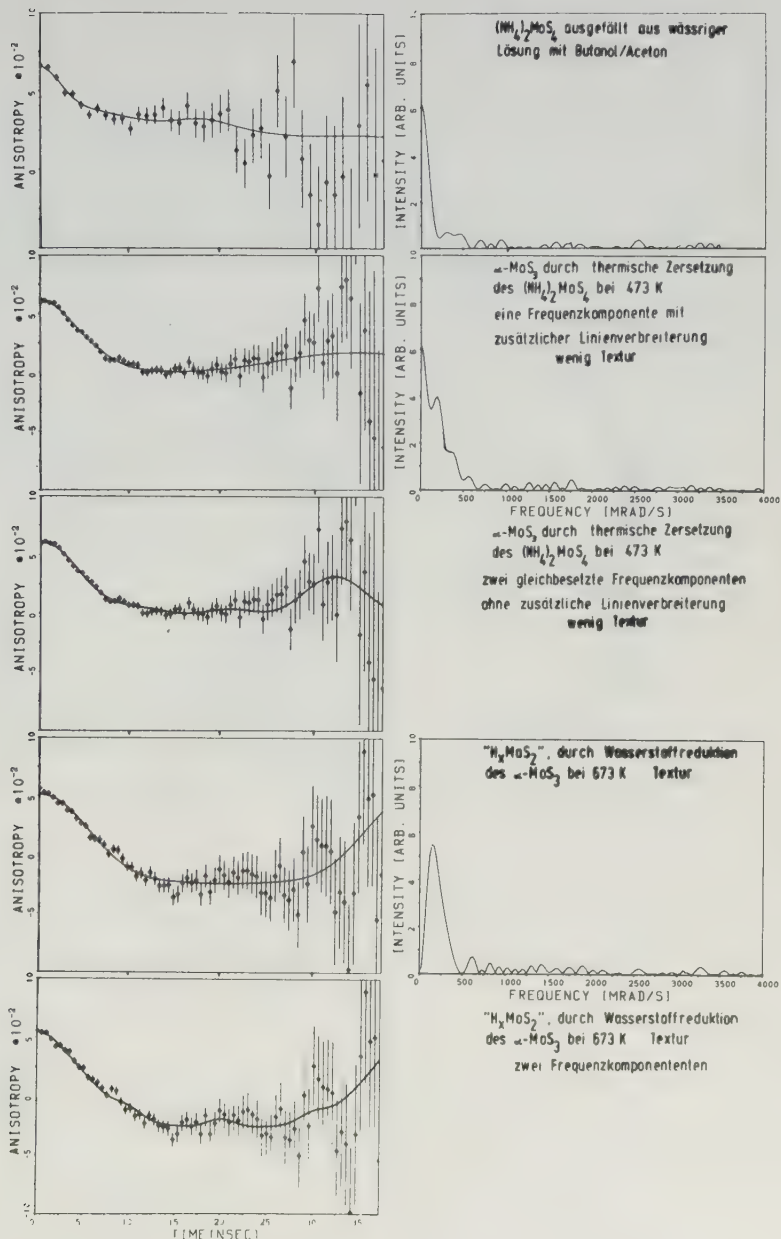


Abb. A.5.2.1.3.c: A_2G_z -Spektren mit Fouriertransformationen der Herstellung des H_xMoS_2 aus seinen Vorstufen (angegebene Temperatur = Temperatur bei der thermischen Behandlung; die TDPAC-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt).

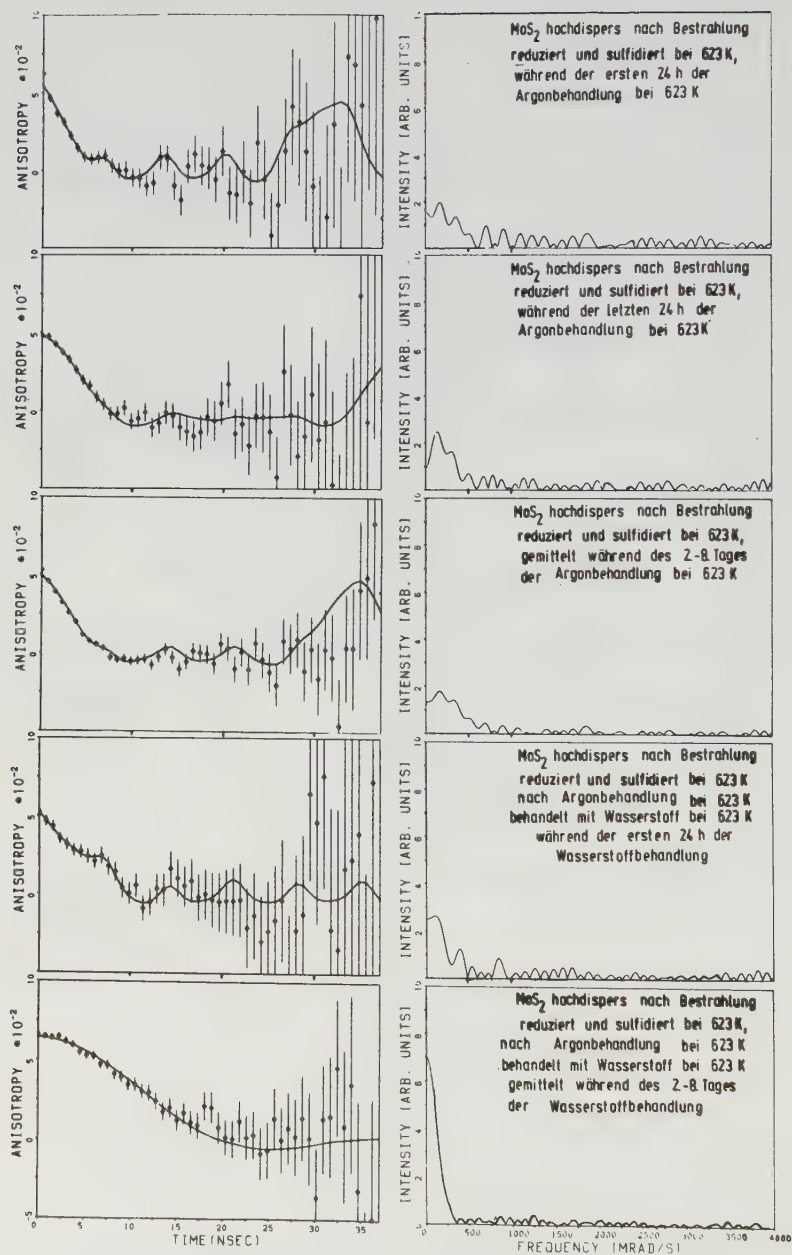


Abb. A.5.2.1.3.b: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen des hochdispersen MoS_2 bei verschiedenen Behandlungen (1. und 2. Temperatur = Temperaturen bei den einzelnen chemischen Behandlungen 3. Temperatur = Temperatur bei der TDPAC-Messung)

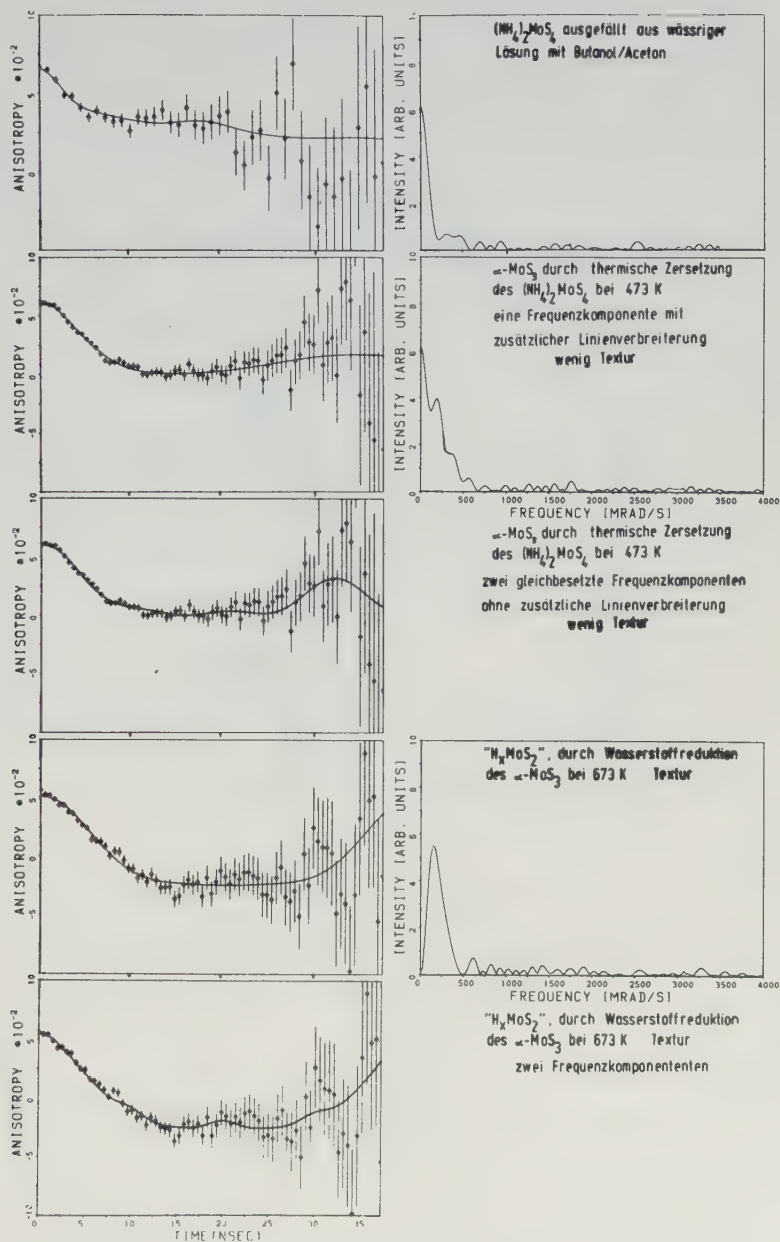


Abb. A.5.2.1.3.c: A_2G_z -Spektren mit Fouriertransformationen der Herstellung des H_xMoS_2 aus seinen Vorstufen (angegebene Temperatur = Temperatur bei der thermischen Behandlung; die TDPAC-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt).

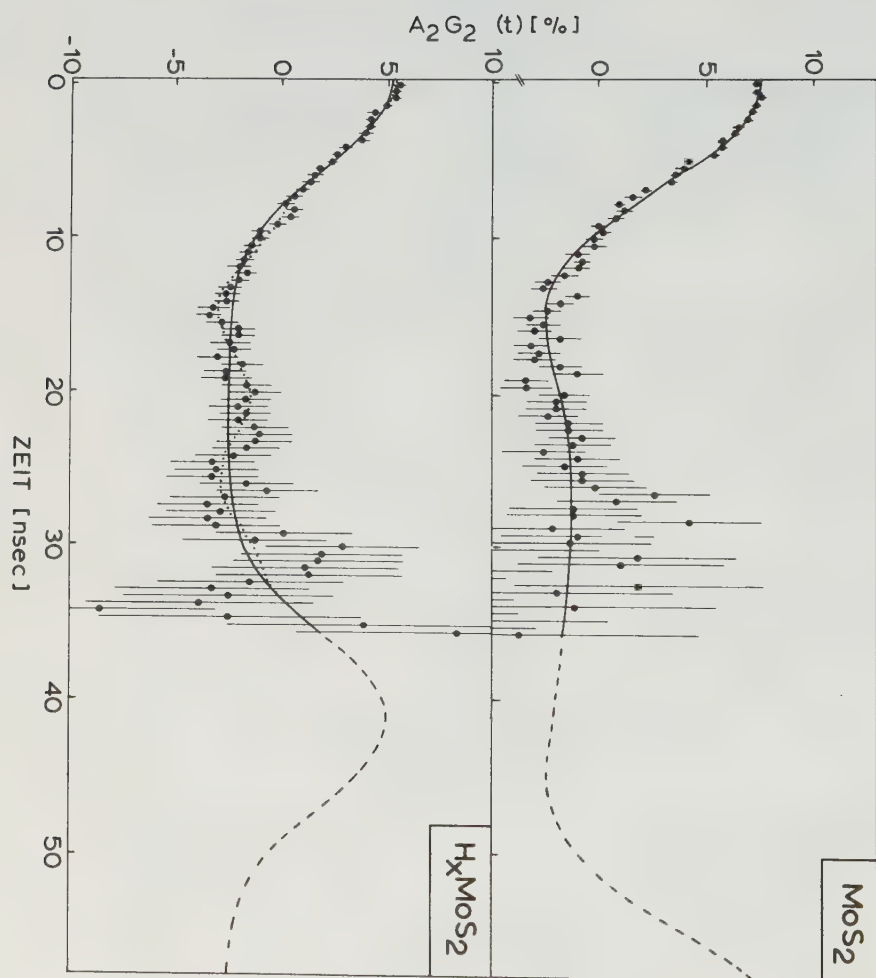


Abb. A.5.2.1.3.d: A_2G_2 -Spektren des polykristallinen MoS_2 und des H_xMoS_2 im direkten Vergleich

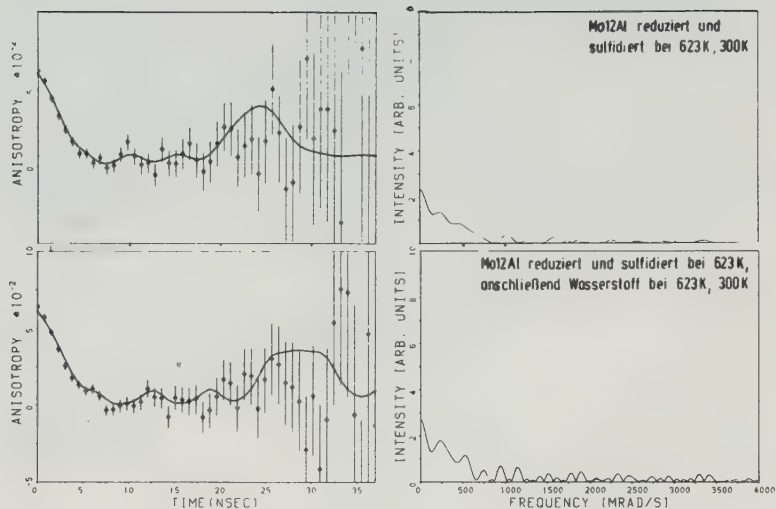


Abb. A.5.2.2.1.a: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen des vorsulfidierten Mo12Al-Katalysators (oben) und zusätzlich wasserstoffbehandelten Mo12Al-Katalysators (unten) bei einer Raumtemperaturmessung

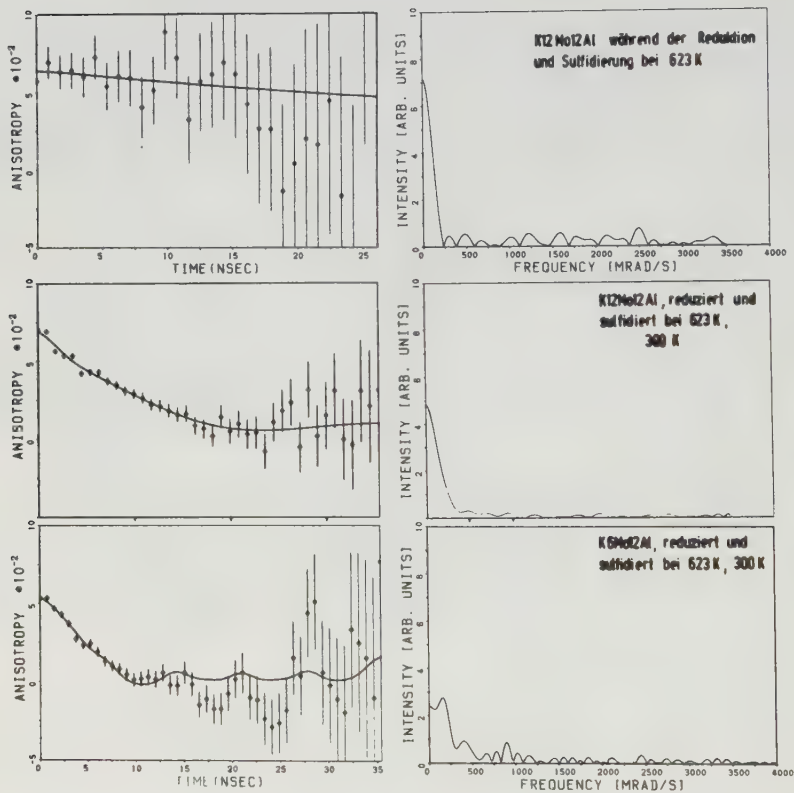


Abb. A.5.2.2.1.b: A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter nachimprägnierter Mo₁₂Al-Katalysatoren

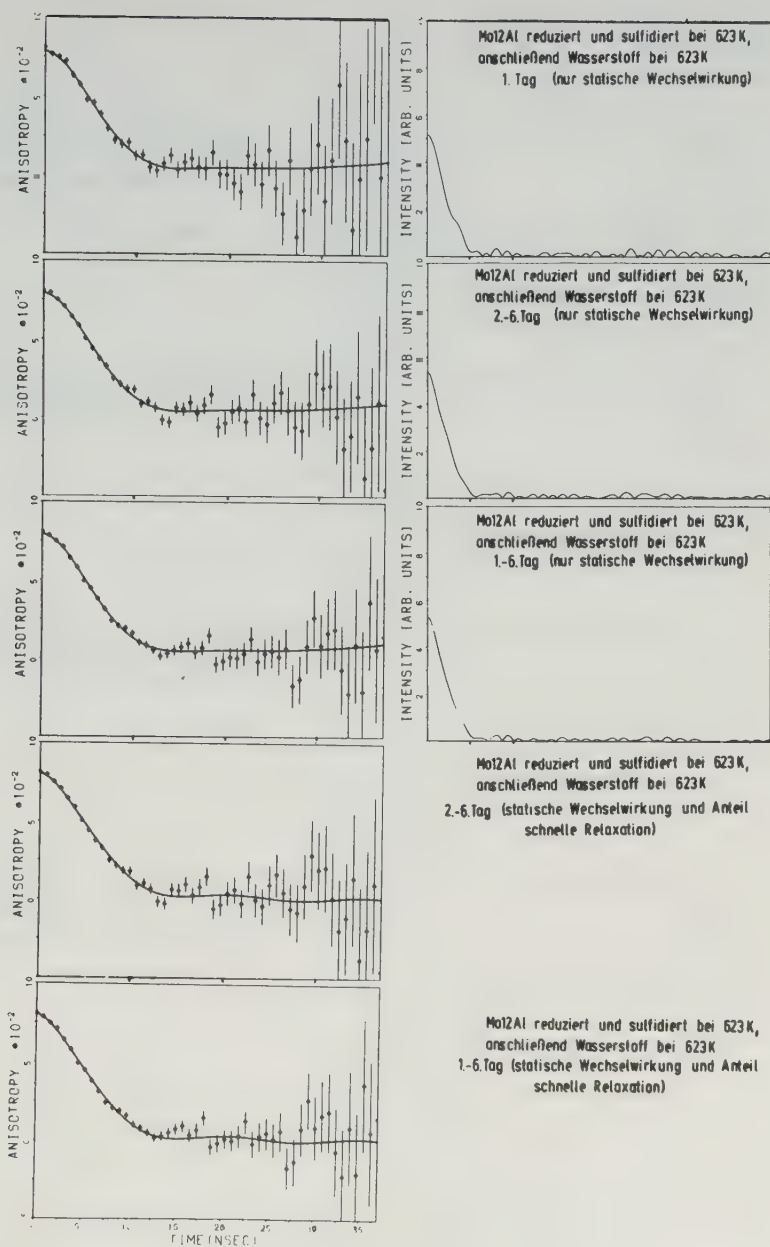


Abb. A.5.2.2.2. : $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter Mo12Al-Katalysatoren bei der Langzeitbehandlung mit Wasserstoff (verschiedene Arten der NQR-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)

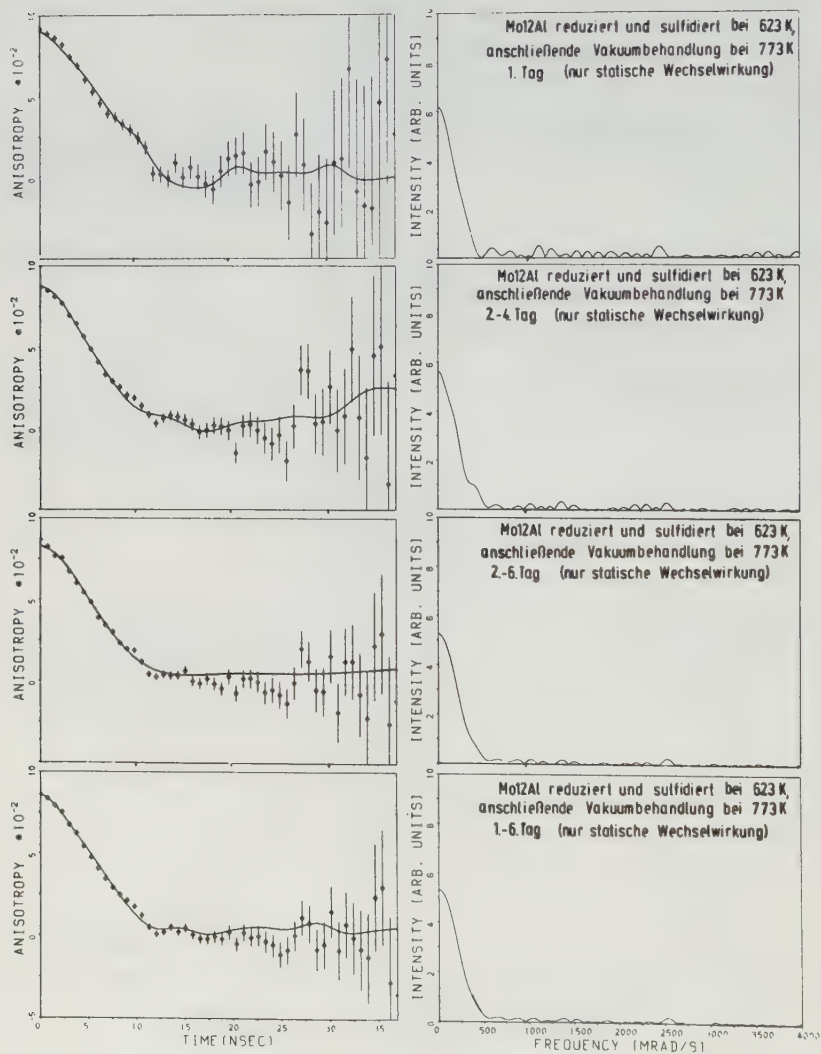


Abb. A.5.2.2.3.a: $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter Mo12Al-Katalysatoren bei der anschließenden Vakuumbehandlung (statische NQI-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)

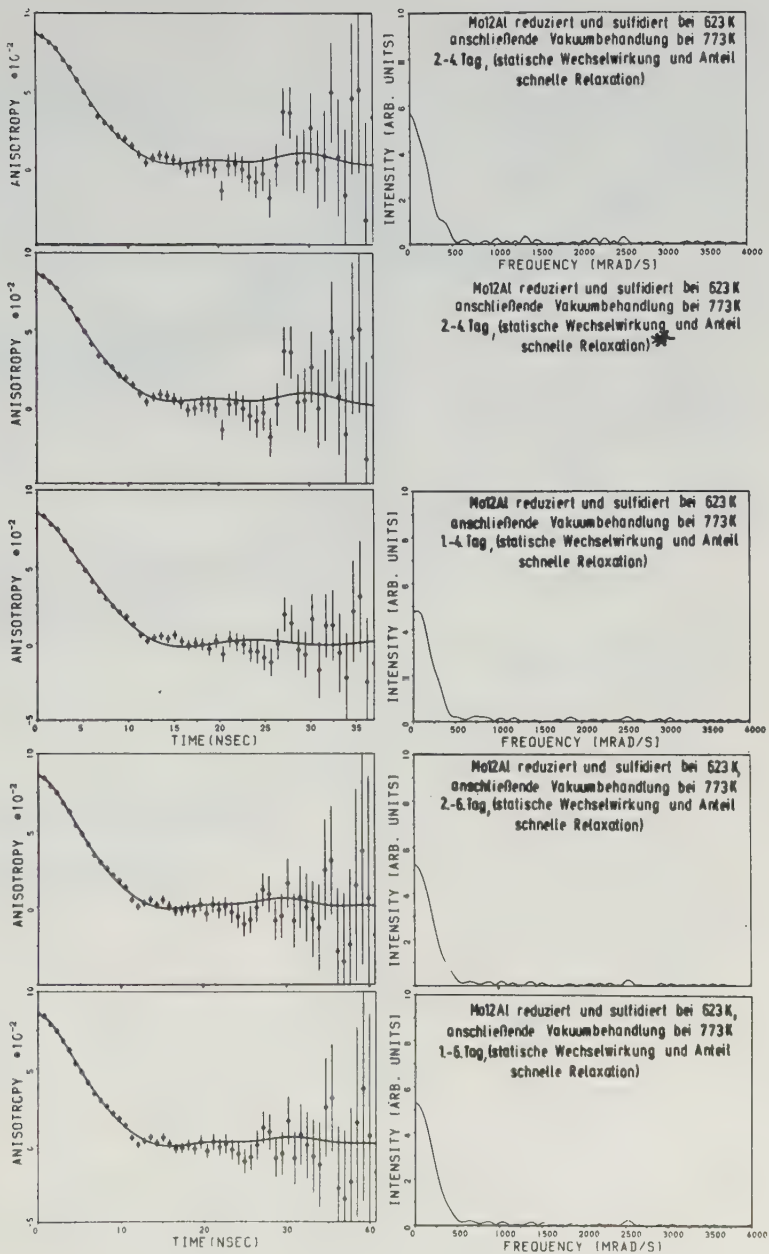


Abb. A.5.2.2.3.b: $A_2 G_2$ -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter Mo12Al-Katalysatoren bei der anschließenden Vakuumbehandlung (statische NQI-Wechselwirkungen und Anteil schnelle Relaxation, zeitliche Entwicklung, * zweite Fitvariante)

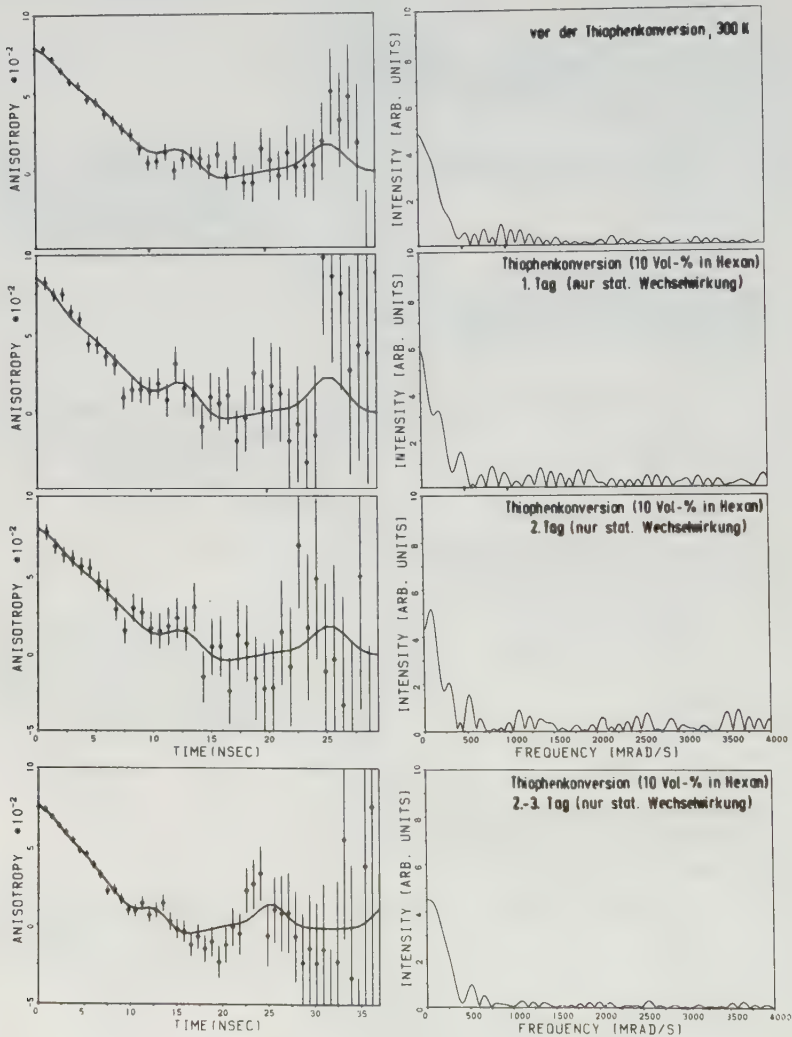


Abb. A.5.3.1.a : A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter $Mo_{12}Al$ -Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (statische NQI-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)

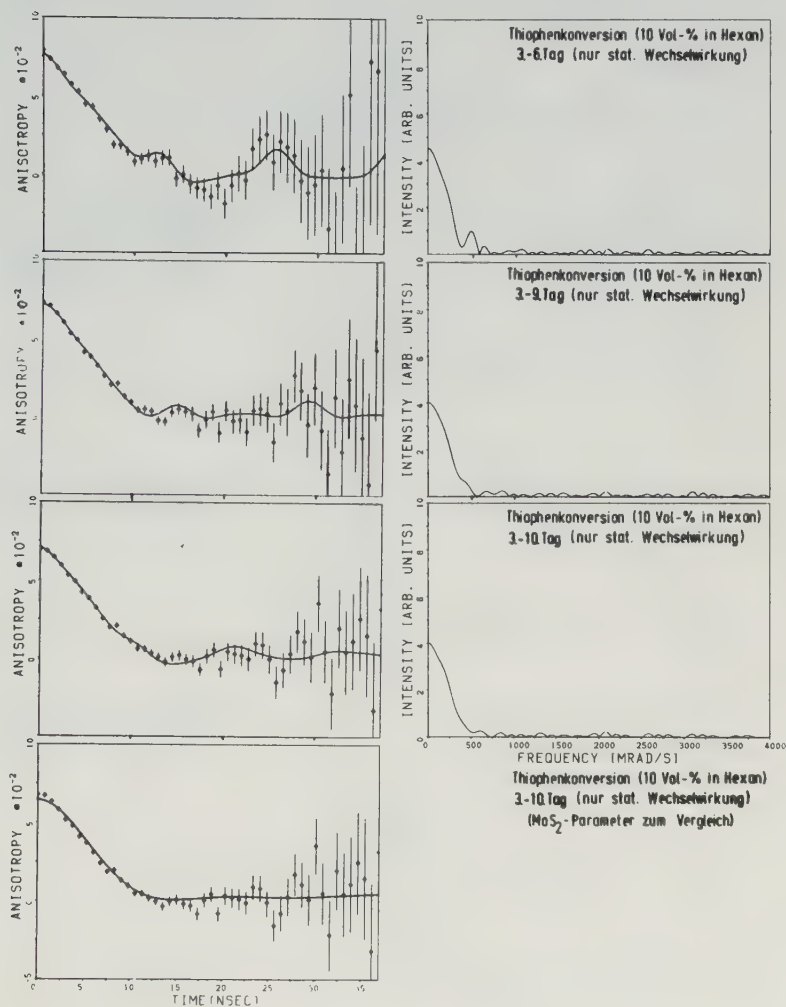


Abb. A.5.3.1.b : A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter Mo_{12}Al -Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (statische NQR-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)

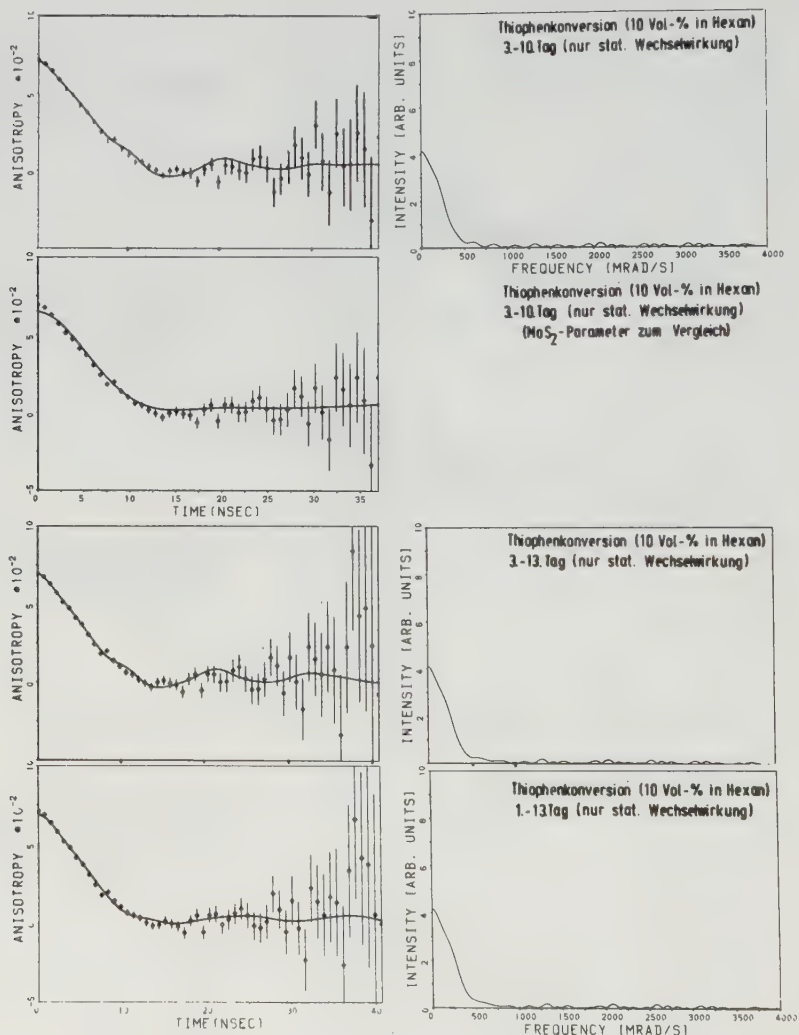


Abb. A.5.3.1.c : A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter Mo12Al -Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (statische NQI-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)

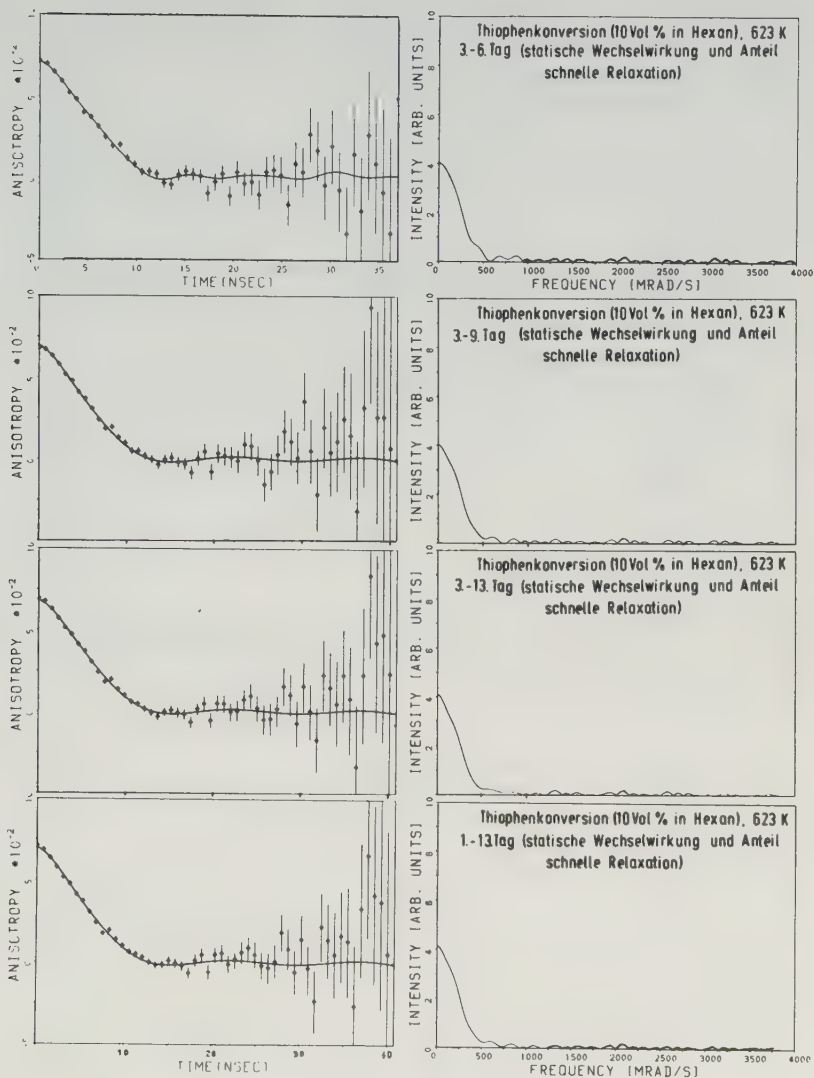


Abb. A.5.3.1.d : A_2G_2 -Spektren mit Fouriertransformationen sulfidierter Mo_2Al -Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (statische NQI-Wechselwirkungen und Anteil schnelle Relaxation, zeitliche Entwicklung)

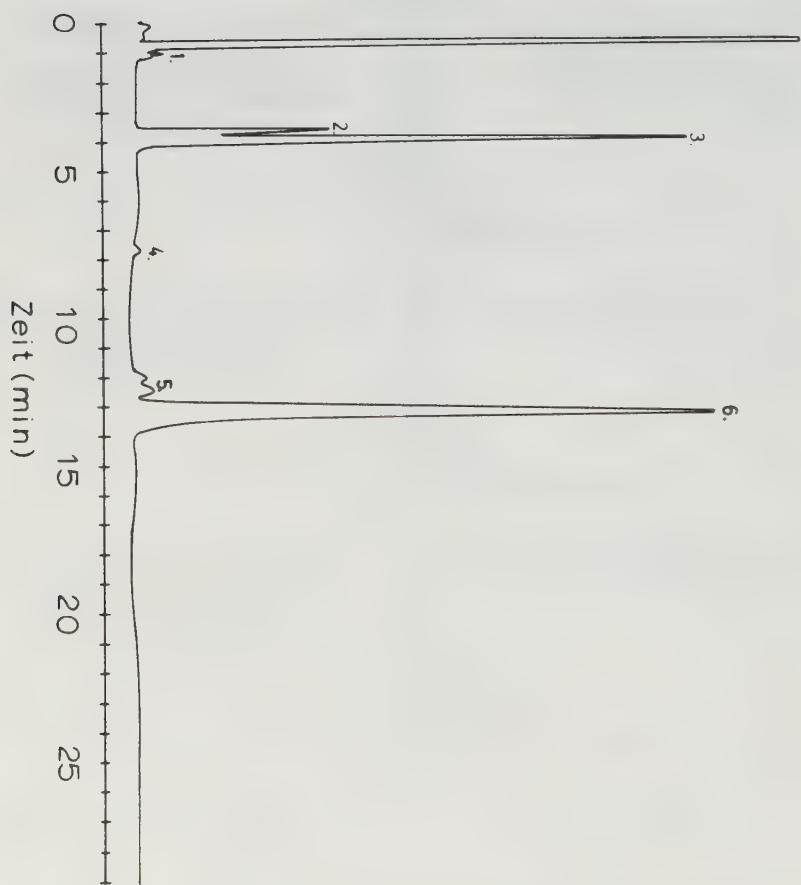


Abb. A.5.3.1.e : Chromatogramm der gasförmigen Produkte bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (10 Vol% Thiophen in Hexan)

Produktverteilung bei der Thiophenkonversion (10 Vol-% in Hexan)

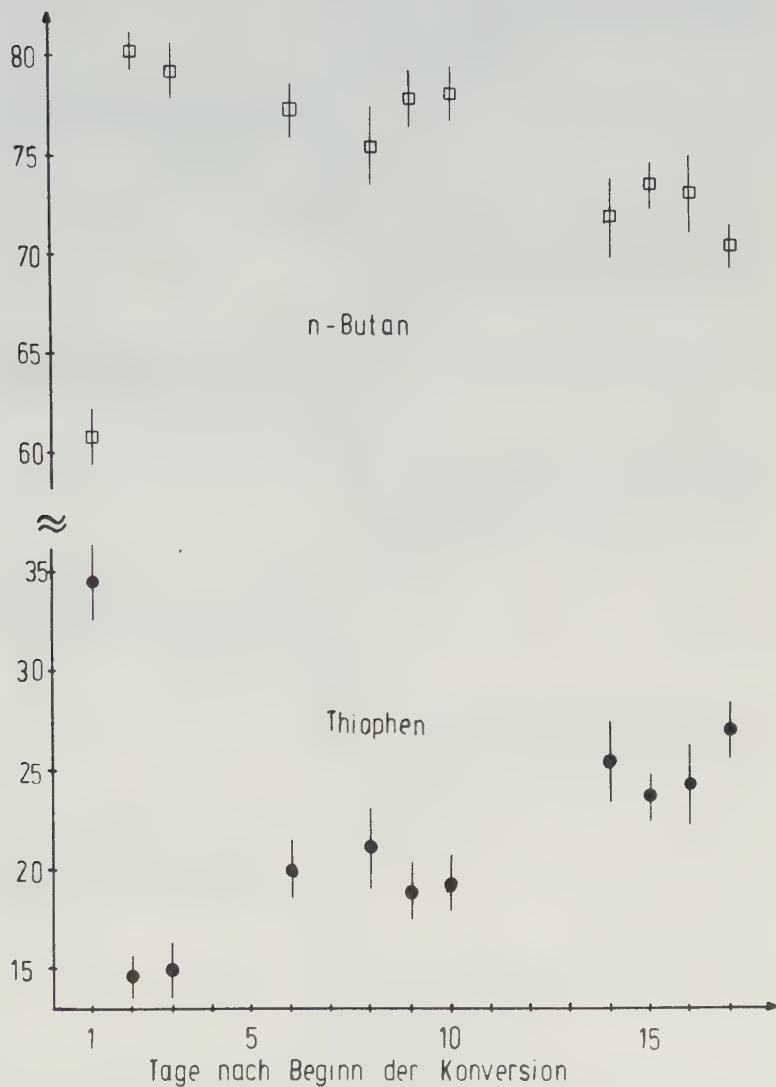


Abb. A.5.3.1.f : Produktverteilung bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (10 Vol% Thiophen in Hexan, zeitliche Entwicklung)

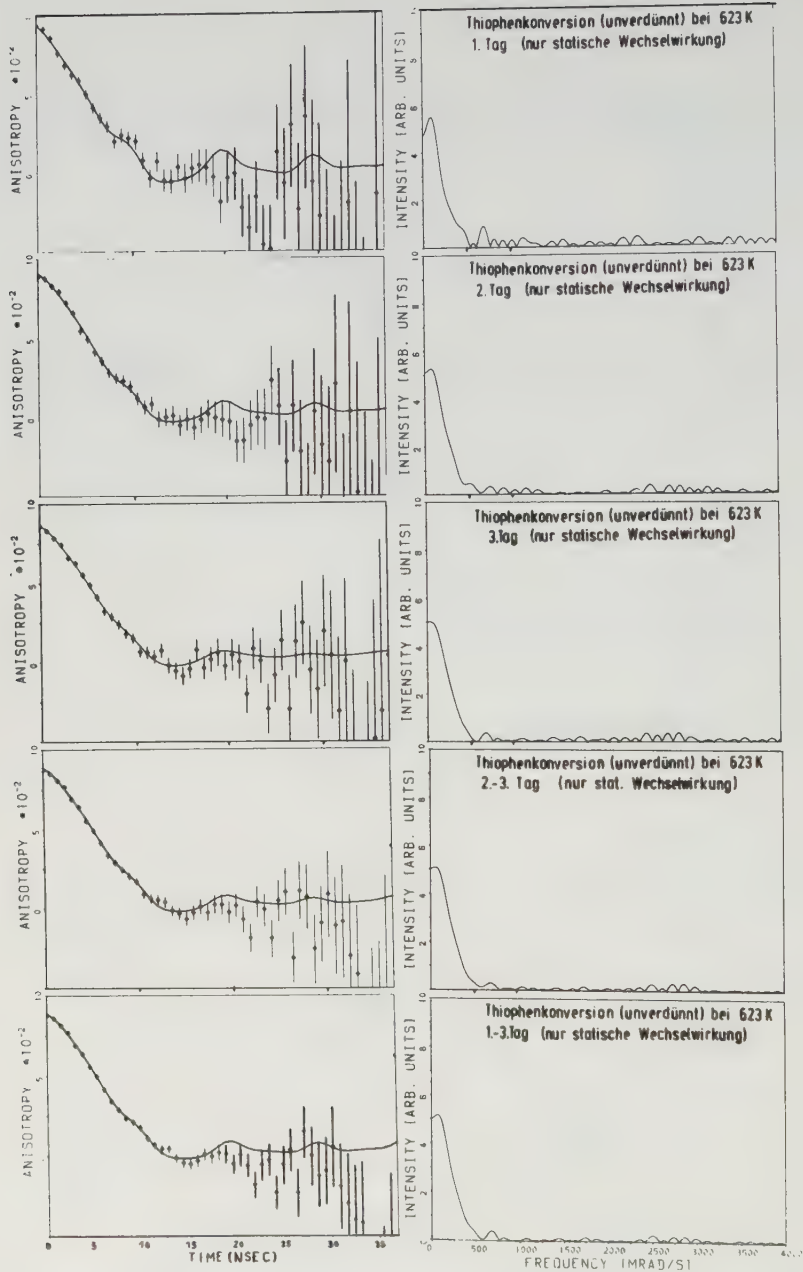


Abb. A.5.3.1.g : A_2G_2 -Spektren und Fouriertransformationen sulfidierter $Mo_{12}Al$ -Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (statische NQI-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)

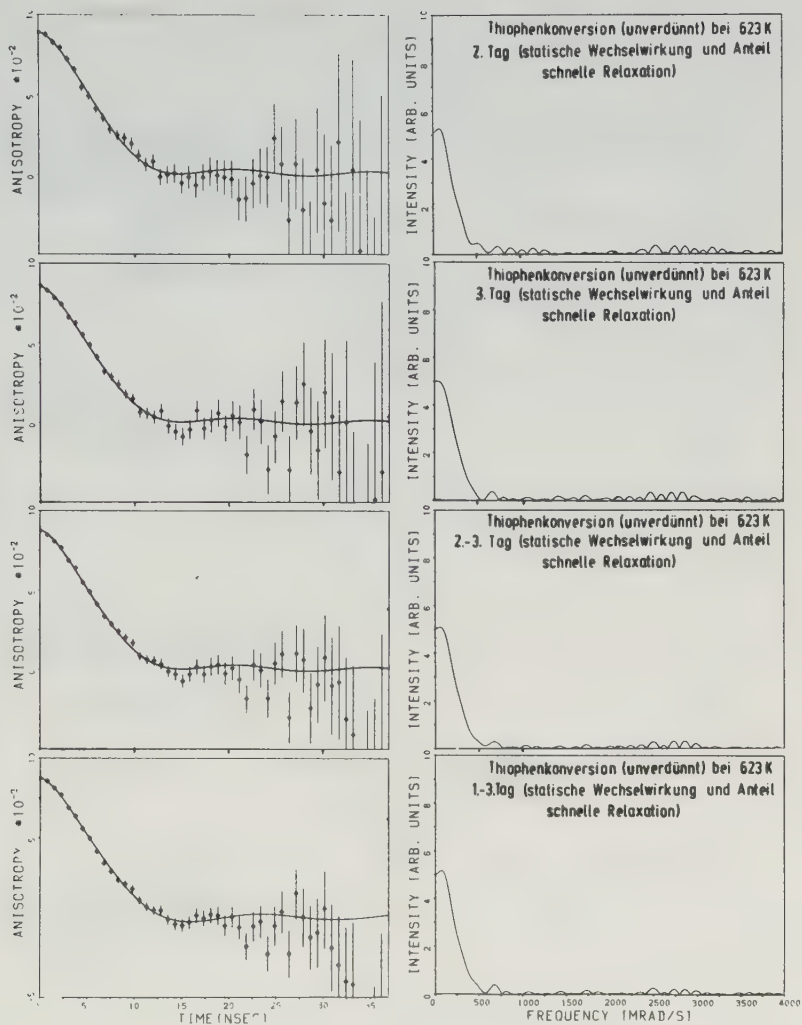


Abb. A.5.3.1.h : A_2G_2 -Spektren und Fouriertransformationen
sulfidierter Mo_2Al -Katalysatoren bei der katalytischen
Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (statische
NQR-Wechselwirkungen und Anteil schnelle Relaxation,
zeitliche Entwicklung)

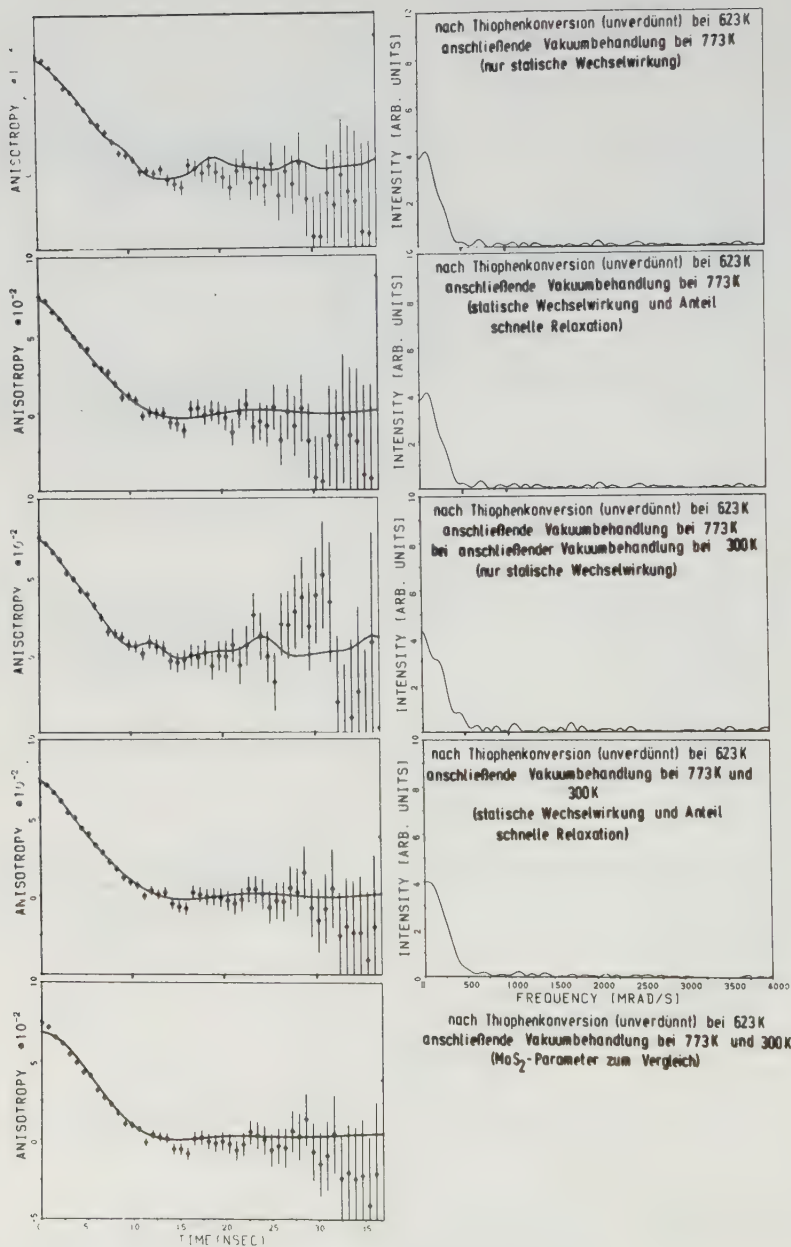


Abb. A.5.3.1.i : A_2G_2 -Spektren und Fouriertransformationen
sulfidierter Mo_{12}Al -Katalysatoren bei der katalytischen
Reaktion von Wasserstoff mit Thiophen (statische
NQI-Wechselwirkungen und Anteil schnelle Relaxation,
zeitliche Entwicklung)

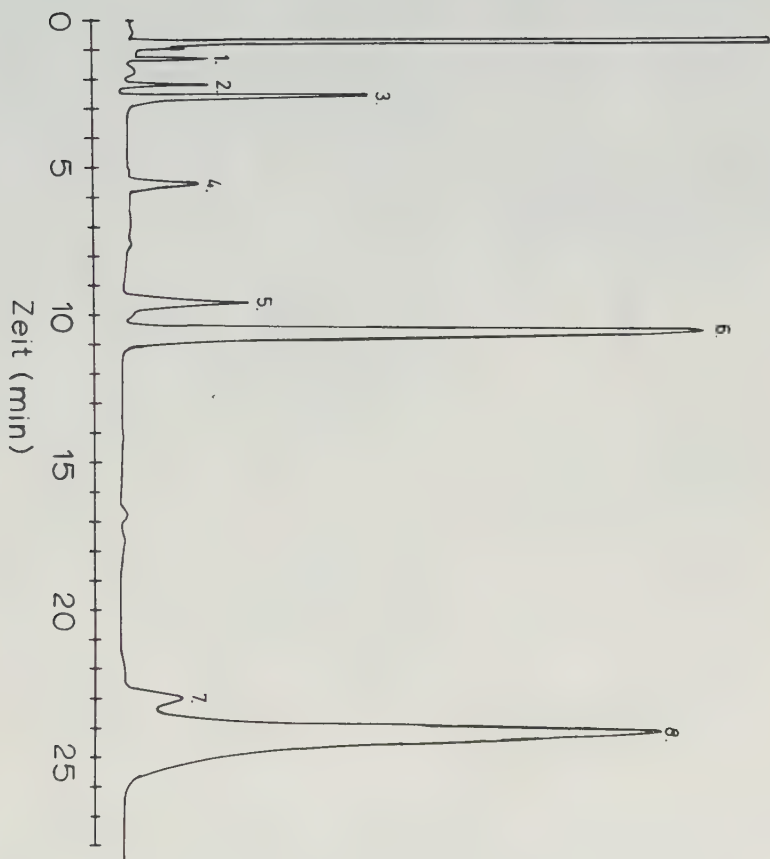


Abb. A.5.3.1.k : Chromatogramm der gasförmigen Produkte bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit reinem Thiophen

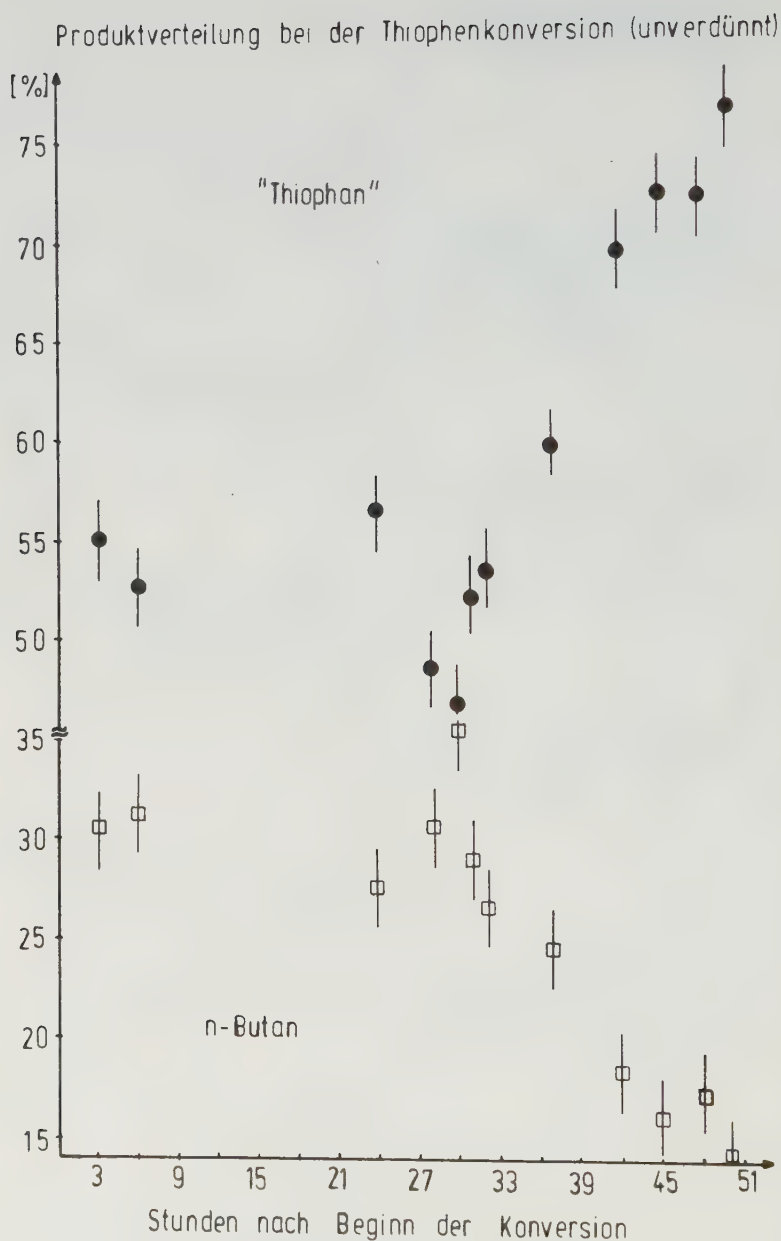


Abb. A.5.3.1.1 : Produktverteilung bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit reinem Thiophen (zeitliche Entwicklung)

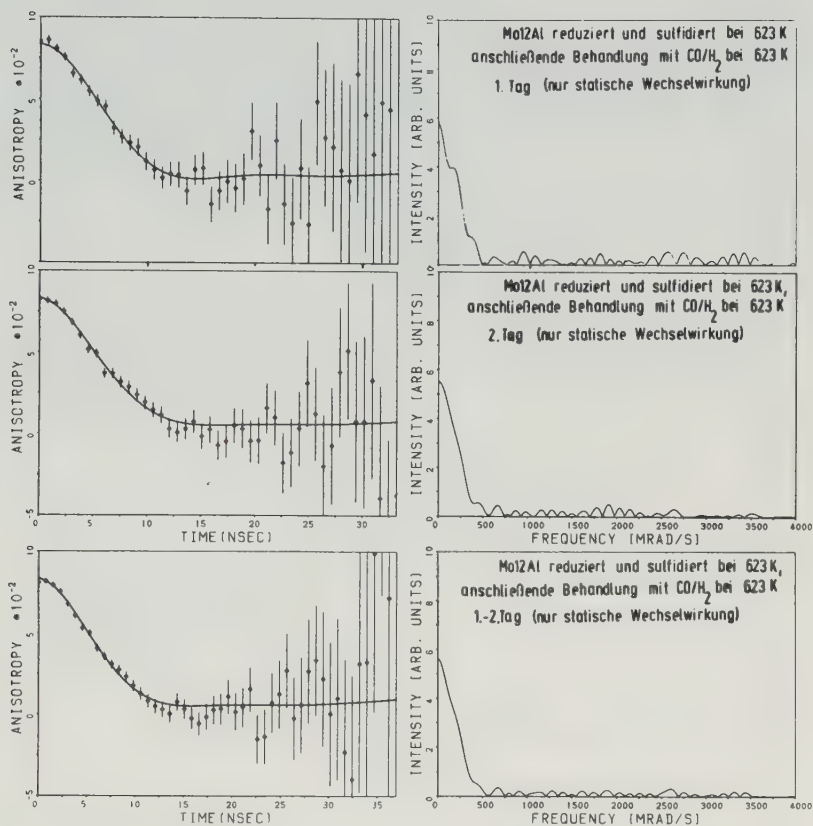


Abb. A.5.3.2.a : A₂G_z-Spektren und Fouriertransformationen sulfidierter Mo12Al-Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Kohlenmonoxid (nur statische NQI-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)

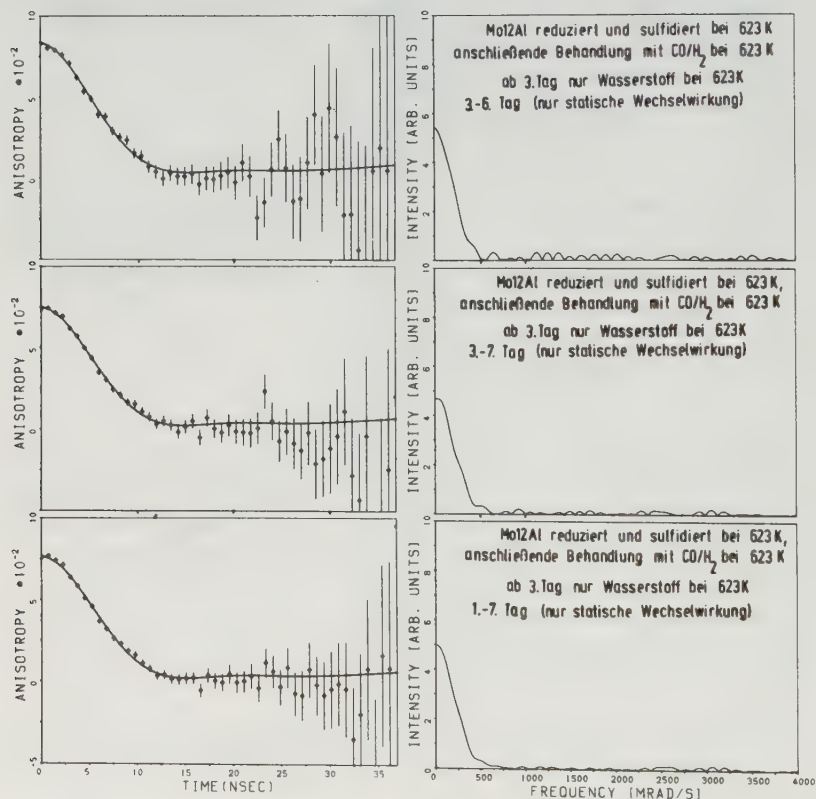


Abb. A.5.3.2.b : A_2G_2 -Spektren und Fouriertransformationen sulfidierter Mo12Al-Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Kohlenmonoxid (nur statische NQR-Wechselwirkungen, zeitliche Entwicklung)

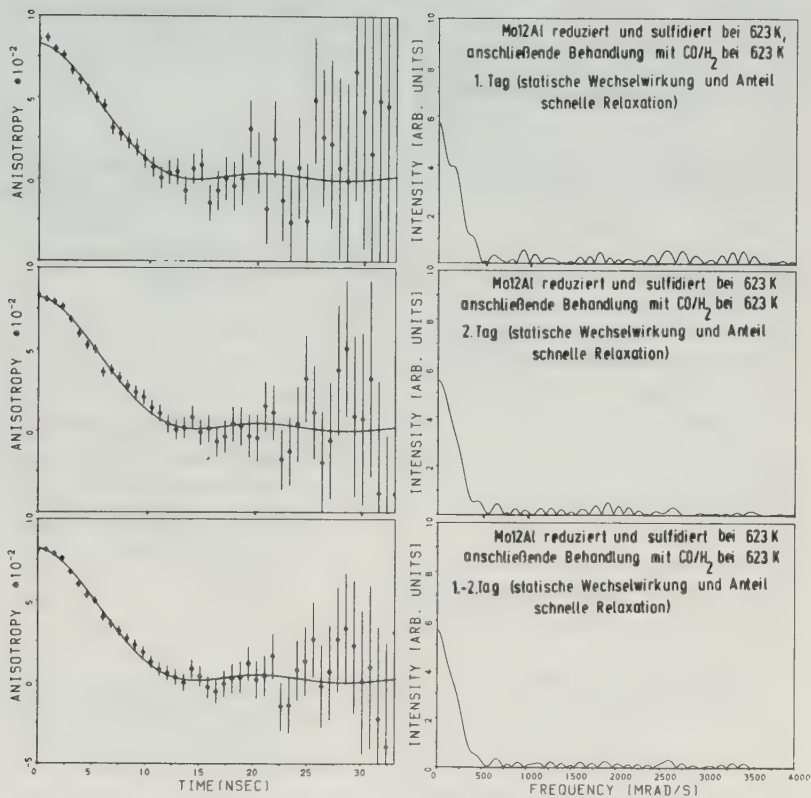


Abb. A.5.3.2.c : $A_2 G_2$ -Spektren und Fouriertransformationen sulfidierter Mo12Al-Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Kohlenmonoxid (statische NQR-Wechselwirkungen und Anteil schnelle Relaxation, zeitliche Entwicklung)

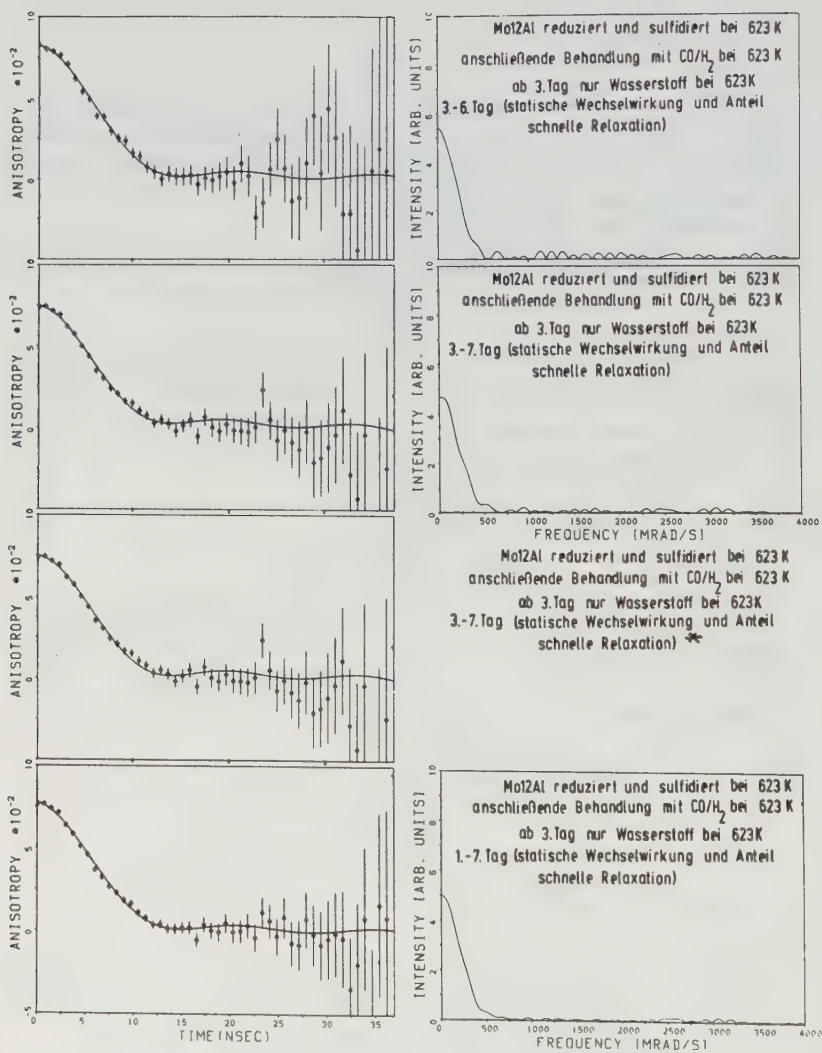


Abb. A.5.3.2.d : A_2G_2 -Spektren und Fouriertransformationen sulfidierter Mo12Al-Katalysatoren bei der katalytischen Reaktion von Wasserstoff mit Kohlenmonoxid (statische NQI-Wechselwirkungen und Anteil schnelle Relaxation, zeitliche Entwicklung, * zweite Fitvariante)

6. Diskussion

6.1. *Oxidische Systeme*

6.1.1. *Modellsysteme*

6.1.1.1. *Das Verhalten wässriger Molybdatlösungen als Funktion des pH-Wertes*

Das Polymerisationsverhalten wässriger Molybdatlösungen läßt sich mit folgender Bruttogleichung beschreiben:



$Z^+ = p/q$ /TYT 76/ für eine einzelne Reaktion legt fest, ob bei einem bestimmten pH-Wert eine Kondensation zu einem vorgegebenen Polymolybdat möglich ist; "(p,q)" ist gleichzeitig eine Kurzbezeichnung für ein nach dieser Gleichung gebildetes Polymolybdat. Bei gleichem Z^+ für eine Einzelreaktion hängt es von den jeweiligen Bildungskonstanten ab, welche kondensierten Spezies im Gleichgewicht gebildet werden. Diese Bildungskonstanten für die bei der Molybdatkondensation auftretenden relevanten Spezies sind bekannt /SAS 59, SAS 64, TYT 76/. Es handelt sich dabei im wesentlichen um MoO_4^{2-} (0,1), $Mo_7O_{24}^{6-}$ (8,7), die schon frühzeitig raman-spektroskopisch charakterisiert wurden /GRI 70, AVE 64/, $Mo_8O_{26}^{4-}$ (12,8), sowie deren Protonierungsstufen $HMoO_4^{2-}$ (1,1), H_2MoO_4 (2,1), $HMo_7O_{24}^{5-}$ (9,7), $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ (10,7) und $HMo_8O_{26}^{3-}$ (13,8) /KEP 73/. Tytko und Glemser haben in einem Übersichtsartikel /TYT 76/ das Polymerisationsverhalten von Molybdaten sehr ausführlich beschrieben, und Tytko et al. /TYT 83/ haben später mit den oben genannten Molybdaten als "Basisspezies" die bekannten Titrationsdaten /AVE 64, HAE 67, BAL 68/ neu ausgewertet. Es wurden Existenzbereiche für die verschiedenen Formen bei verschiedener Anfangskonzentration von MoO_4^{2-} als Funktion des Lösungs pH's so berechnet, daß die Differenz zwischen berechnetem und experimentellem Z-Wert, der eine Superposition aller möglichen Kondensationsreaktionen darstellt, minimal wurde /TYT 83/. In der Diskussion wird zur Charakterisierung eines

pH-Bereiches weiterhin $-\log[H^+]$ und nicht der korrespondierende jeweilige Z-Wert als Größe angegeben.

Beginnend bei pH=14 geben diese Autoren drei charakteristische Bereiche an: Bis pH=5.5 existieren im wesentlichen nur Monomere (0,1; 1,1; 2,1) und das Heptamolybdat (8,7). Im pH-Bereich 5.5-2.0 liegen viele verschiedene Polymolybdate (mindestens: 9,7; 10,7; 12,8; 13,8) nebeneinander vor. Bei pH=2.0 ist hauptsächlich nur noch das (64,36)-Ion vorhanden; die Existenz eines (32,18)-Ions erscheint unsicher. Unterhalb pH=1.0 existieren keine Daten mehr.

In Abb. A.5.1.1.2.a erkennt man, daß bei niedrigkonzentrierten Lösungen bereits kleine Zusätze an Saure/Base deutliche pH-Veränderungen bewirken, wodurch die Bildung anderer Molybdatformen ermöglicht wird, während der pH-Wert bei Konzentrationen, die denen bei der PF-Imprägnierung entsprechen, demgegenüber weitgehend unempfindlich ist. Im Pufferbereich zwischen 5.5 und 6.7 ist das System bei der höchsten untersuchten Konzentration (0.25m) ziemlich unempfindlich gegen OH^- -Ionenzusatz. Dort findet die Depolymerisation des (8,7)-Ions zum (2,1)-Molybdat statt. Dieses (2,1)-Molybdat ist eine zweibasige Brønsted-Säure, deren Protonierungsstufen deutlich erkennbar sind. Setzt man der wässrigen APM-Lösung hingegen Säure zu, nimmt der pH-Wert bis zu einem Wert von ca. 2.2 ab. Es ist der Bereich, in dem nebeneinander als H^+ -verbrauchende Hauptreaktionen sowohl Protonierungen zu (9,7), (10,7)-Ionen, als auch die Kondensation zum (12,8)-Ion und zu dessen Protonierungsstufe, dem (13,8)-Ion, nebeneinander auftreten. Die Bildung des (12,8)-Ions läßt sich während der Titration an der Bildung eines feinen Niederschlags erkennen, da dieses Ion eine geringere Löslichkeit in Wasser besitzt. Bei weiterem Säurezusatz, ohne den Niederschlag altern zu lassen, löst er sich jedoch schnell wieder auf, und bei pH $\approx$ 2 ist die Lösung wieder klar und ganz schwach gelb. Dann ändert die pH-Kurve ihre Steigung. Unterhalb pH=2.2 beginnt wieder eine einheitliche Reaktion. Tytko gibt für diesen Bereich den Umbau zum (64,36)-Ion an, das bei pH=1 seine maximale Konzentration erreicht.

6.1.1.2. TDPAC-Daten wässriger Molybdatlösungen bei 77 K

Die in Kapitel 6.1.1.1. gemachte Einteilung in einzelne pH-Bereiche spiegelt sich auch in den TDPAC-Daten wider.

Bei pH=14 findet man nur das scheinbar weitgehend unverzerrte tetraedrische MoO_4^{2-} -Ion (0,1), das einen nahezu verschwindenden Feldgradienten besitzt. Die Breite der Frequenzverteilung um $\omega=0$ MRad/s ist mit $\Gamma=17(4)$ MRad/s (HWHM) entsprechend gering, deutlich kleiner als z.B. in festen Verbindungen mit isolierten MoO_4^{2-} -Tetraedern ($\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ /BUT 83/), in denen jedoch keine abschirmende Hydrathülle vorliegt, sondern nur eine Wechselwirkung mit dem Gegenion möglich ist. Die Breite der Frequenzverteilung nimmt nach Überschreiten der zweiten Protonierungsstufe bei pH=11.5 mit $\Gamma=20(6)$ MRad/s (HWHM) geringfügig, bei pH=9.0, an der ersten Protonierungsstufe, mit $\Gamma=50(13)$ MRad/s (HWHM) deutlich zu. Es ist derzeit nicht zu entscheiden, ob diese Verbreiterung in der Verteilung der Feldgradienten mit sinkendem pH durch die Bildung von HMoO_4^- (und/oder H_2MoO_4), den kleineren Hydratmantel des niedriger geladenen (1,1)-Ions und/oder durch die Bildung von Oligomeren bewirkt werden.

Bei pH $\approx$ 7 (die pH-Kurve ist hier sehr steil und der pH-Wert deshalb schlecht einstellbar) kann man zur Beschreibung weiterhin eine Frequenzverteilung um $\omega=0$ MRad/s mit erneut etwas zunehmender Breite $\Gamma=61(12)$ MRad/s (HWHM) heranziehen, oder bei nahezu unveränderter Breite der Verteilung, $\Gamma=46(10)$ MRad/s (HWHM) und 90% Anteil, bereits zusätzlich einen 10%-igen Anteil der NQI-Parameter des APM berücksichtigen. Beide Ansätze liefern in der Rechnung Resultate gleicher Güte. Bei pH=5.5 liegen 90% aller ^{99}Tc -Sonden bereits als (8,7)-Ionen mit $\omega=230$ MRad/s und $\eta=0.40$ vor (krist. APM: $\omega=230(5)$ MRad/s, $\eta=0.26(3)$ /BUT 83/; nur noch 10% zeigen eine Verteilung des Feldgradienten um $\omega=0$ MRad/s mit einer geringen Breite. Die gefundenen Anteile spiegeln exakt das von Tytko und Glemser errechnete Polymeren/Monomeren-Verhältnis bei diesem pH-Wert wider /TYT 83/.

Bei pH=3.7 sollten in Lösung hauptsächlich die Protonierungsstufen des APM, das (9,7)- und (10,7)-Ion, bei pH=2.7 nur noch das (10,7)- und das strukturell ähnliche (12,8)-Ion

erscheinen. Für beide pH-Werte wurde eine mittlere Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz $\omega = 260$ MRad/s mit $\eta = 0.37$ ermittelt. Dieser Wert ist nur geringfügig verschieden von dem des (8,7)-Ions. Die NQI-Daten der einzelnen Formen sind nicht bekannt; die Unterschiede zum $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ -Ion scheinen jedoch gering zu sein, da die Summe ihrer Einzelbeiträge ein vom (8,7)-Ion nur wenig verschiedenes NQI-Signal liefert. Das Verhältnis freier terminaler Sauerstoffatome/freier e^- -Ladung könnte die Veränderung des EFG bewirken. Während beim APM im Gerüst des Polymetallations zwei terminale Sauerstoffatome pro e^- -Ladung vorhanden sind, findet man beim (9,7)-Ion durchschnittlich 2,2, sowie 2,5 terminale Sauerstoffatome pro e^- -Ladung beim (10,7)- und (12,8)-Ion /TYT 69,71,76/.

Die NQI-Daten bei pH=2.0 unterscheiden sich mit einer Frequenz von $\omega = 298(16)$ MRad/s und einem $\eta = 0.44(8)$ von denen bei pH=2.7. Tytko gibt für diesen Bereich die Bildung eines (64,36)-Ions an /TYT 83/. Die Veränderung in den TDPAC-Spektren ist zu erkennen, eine experimentelle Zuordnung ist jedoch nicht möglich. Derartige Verbindungen lassen sich in Substanz nur sehr langsam kristallisieren; die Zeit für die radioaktive Präparation aus APM reicht selbst nach der Bestrahlung bis zur Sättigungsgrenze nicht aus, um danach noch Messungen durchführen zu können. In Substanz ist dieses Ion als Kaliumsalz charakterisiert /KRE 82/.

Die NQI-Parameter bei pH=0.0 mit $\omega_1 = 193(8)$ MRad/s, $\eta_1 = 0.2$ und einem Anteil $\alpha_1 = 74\%$, sowie einer zweiten Komponente mit $\omega_2 = 1.1$ Grad/s mit einem Anteil von $\alpha_2 = 26(6)\%$ sind nicht eindeutig zuzuordnen. In stark saurer Lösung existieren Molybdänoxidhydrate /FRE 59/ bzw. werden kationische Molybdänformen angenommen /TYT 76/. Ähnlichkeiten der NQI-Daten mit sublimiertem, kristallinem MoO_3 existieren nicht.

Über die quantitative Zusammensetzung der verschiedenen Molybdatspezies liefert diese Meßserie im Vergleich mit den von Tytko berechneten Anteilen im pH-Bereich $\lambda 5.5$ hervorragende Übereinstimmung, unterhalb pH=5.5 sind immerhin qualitative und halbquantitative Aussagen als experimenteller Beweis für die angegebenen Existenzbereiche einzelner Polymolybdationen in Lösung möglich. Der Bereich niedriger

pH-Werte ist jedoch für die vorliegenden Katalysatorstudien ohne Bedeutung, da alle Imprägnierungen bei $\text{pH} > 5.5$ durchgeführt wurden.

6.1.1.3. Strahleninduzierte Defekte in MoO_3 und APM

Wird MoO_3 mit Neutronen /DEB 68/ oder UV-Licht /TUB 74/ bestrahlt, färbt es sich tiefblau. Diese Veränderungen, die durch energiereiche Strahlung in einem Festkörper hervorgerufen werden, bezeichnet man als Strahlenschäden. Primäratome werden durch Wechselwirkung von Teilchen mit hoher kinetischer Energie (z.B. Neutronen) mit Festkörperatomen (hier Sauerstoff) erzeugt. Das gebildete Primäratom verläßt seinen Gitterplatz, kommt in unmittelbarer Nähe auf einem Zwischengitterplatz zur Ruhe und bildet mit der zurückgelassenen Leerstelle ein Frenkel-Paar. Es kann aber auch durch Wechselwirkung mit weiteren Gitteratomen Sekundär- bzw. Tertiäratome bilden. Die verbleibenden Leerstellen ($\text{V}_\text{O}^\bullet$) können Elektronen binden (V_O , $\text{V}_\text{O}^\bullet$) /TUB 74/ und Mo^{3+} bilden. Rekombinieren die beiden Partner des Frenkel-Paares nicht, so spricht man von Ausbeute /MÜL 67/. Die meisten beobachtbaren Ausbeuteformen zeichnen sich durch große chemische Stabilität aus.

Zu den TDPAC-Spektren ist zu vermerken, daß selbst die Frequenzkomponente ω_1 des bestrahlten MoO_3 mit Werten zwischen 220 und 240 MRad/s größer ist als bei nach der Bestrahlung sublimiertem Material ($\omega = 203$ MRad/s, $\eta = 1.0$) /VOG 82/. In den Spektren werden zumindest ganz am Anfang zwei weitere Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenzen zusätzlich zu denen des MoO_3 gefunden:

Der größere Anteil $\alpha_2 \approx 40\%$ mit $\omega_2 \approx 500$ MRad/s ändert im Laufe des Beobachtungszeitraums den Asymmetrieparameter η_2 von anfangs 0.29(1) auf 0.0(5); die Frequenzlage bleibt nahezu unverändert. Diese Veränderung von η_2 während des Beobachtungszeitraumes könnte ein Hinweis auf das von Bursill beschriebene Clustern von Leerstellen /BUR 69/, möglicherweise mit Übertragung von Elektronen dieser Leerstellen ($\text{V}_\text{O}^\bullet$ und $\text{V}_\text{O} \longrightarrow \text{V}_\text{O}^\bullet$) auf benachbarte Molybdänatome, sein /SAS 69/. Gleichzeitig enthält jedoch das erste Spektrum

(11-80 Stunden nach der Bestrahlung) einen zweiten kleinen Anteil $\alpha_3 = 6\%$ mit $\omega_3 = 920$ MRad/s. Letzterer verschwindet jedoch sehr schnell im Rahmen der Nachweisgrenze und deutet so eine Sauerstoffrekombination an. Der höhere Feldgradient läßt auf eine starke Wechselwirkung zwischen den ^{99}Tc -Sonden und den Primäratomen schließen. Da beide Partner in Frenkel-Paaren sehr nahe beisammenliegen und Rekombinationen möglich sind, sollte diese zeitlich schnell verschwindende Komponente derartigen Defekten (=Farbzentren) zuzuordnen sein. Die mit einer 250 W Hg-Lampe erreichbare Konzentration an solchen Farbzentren liegt bei $6,0 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$ ($\approx 3\%$) /TUB 74/. Im MoO_3 heilen nach Jagadeesh und Das die Defekte bei Temperaturen über 520 K aus /JAG 78/.

Bestrahlt man das wasserklare $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ist es anschließend dunkelbraun gefärbt. In diesem Material zeigt die große zusätzliche Linienverbreiterung $\delta\omega = 62(2)$ MRad/s eine beträchtliche Verteilung der Feldgradienten an. Zusätzliche hohe Frequenzkomponenten können jedoch nicht aufgelöst werden. Die Blaufärbung einer wässrigen Lösung dieses Materials deutet die Existenz von ähnlichen Defekten wie im MoO_3 an. Der Unterschied der Werte ω_1 nach der Bestrahlung bzw. nach der Fällung beträgt ca. 20 MRad/s und ähnelt damit ebenfalls dem in MoO_3 gefundenen Wert. Die Stabilität dieser Defekte schließt eine zuverlässige Charakterisierung einer fertigpräparierten Katalysatorvorstufe nach Bestrahlen aus und erfordert unbedingt die Präparation mit radioaktiven Imprägnierungslösungen!

Dieser hohe Aufwand wird durch eine kostenlose Zusatzinformation bei der Imprägnierung ausgeglichen; die Blaufärbung zeigt jeweils die Existenz APM-artiger Polymolybdate an. In wässrigen Lösungen an Luft sind diese Sauerstoff-leerstellen bei Raumtemperatur bemerkenswert stabil. In 3%-igen Lösungen wird die Entfärbung innerhalb einer Stunde beobachtet; bei der höchsten untersuchten Konzentration von 15% in Lösung dauert dieser Vorgang ca. vier bis fünf Stunden. Bei 77 K ist diese Blaufärbung über Wochen haltbar, obwohl das verwendete Wasser nicht von gelöstem Sauerstoff befreit worden war. Andererseits genügt die Zugabe einiger Tropfen flüssigen Ammoniaks, um die Lösungen augenblicklich zu entfärben. Dieselbe Entfärbung wird nach

der PF-Imprägnierung und nachfolgendem zweimaligem Auswaschen beobachtet; die Farbzentren reagieren extrem schnell auf pH-Veränderungen. In frischen Lösungen und feuchten Katalysatorvorstufen repräsentiert die Blaufärbung somit die Existenz des Polymolybdates. Das farbgebende Paar Leerstelle/Elektron scheint dabei für Sauerstoff schwer zugänglich zu sein, da die Rekombination weitgehend unterdrückt ist und sonst eine Rückoxidation extrem schnell verlaufen sollte. Dies wird erst dann erreicht, wenn eine Depolymerisation erfolgt ist. Diese Farbzentren wirken wie ein Indikator. Da diese Färbungen durch Ansäuern einer Lösung, in der die Dekondensation der Polymolybdate bereits erfolgt ist, nicht mehr erreicht werden kann, ist *auszuschließen*, daß die Adsorption auf dem Trägermaterial in Form *monomerer Spezies* erfolgen kann, und es erst daran anschließend zu einer erneuten Kondensation kommt, wie von Giordano et al. vorgeschlagen wurde /GIO 75/.

Setzt man den wässrigen Imprägnierungslösungen 40% der bei der PF-Imprägnierung erforderlichen Menge an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu, wird im direkten Vergleich der Verfärbungen mit denen der reinen Lösungen gleicher Konzentration die Entfärbung beschleunigt. Die 3%-ige überstehende Lösung ist nun bereits nach ca. fünf Minuten farblos, während die 15%-ige Lösung immerhin noch ca. zweieinhalb Stunden dafür benötigt. Die Entfärbung des jeweils zugehörigen Trägers geht jedoch wesentlich langsamer vor sich und entspricht im zeitlichen Verlauf dem der reinen Lösungen gleicher Ausgangskonzentration. Dieser zeitliche Verlauf zeigt die unterschiedlich rasche Einstellung der pH-Werte an der Oberfläche ("Oberflächen-pH", /TSI 81/) und/oder die Ausprägung einer bemerkenswerten Konzentrationsstufe des Polymolybdates an der Phasengrenze zwischen Lösung und Oberfläche an.

Alle nach der PF-Methode hergestellten Mo12Al-Katalysatorvorstufen zeigen ebenfalls dieselbe Blaufärbung, die genauso nach ca. vier Stunden verschwunden ist. Die Frequenzkomponente mit ca. 700 MRad/s - 1 Grad/s bleibt in den feuchten Katalysatoren bei Raumtemperatur noch ca. zwei Tage erhalten, tritt jedoch bei einer Imprägnierung aus basischer Lösung gar nicht auf. Selbst nach der Trocknung bei 393 K wird sie noch beobachtet. Da die Blaufärbung schneller

verschwindet als die hochfrequente Komponente, könnte es sich hier, wie bereits im MoO_3 , um zwei verschiedene Arten von strahleninduzierten Defekten handeln.

6.2. *Feuchte Katalysatorvorstufen*

6.2.1. *Verhalten von Adsorbens und Adsorbat bei der Imprägnierung*

6.2.1.1. *Eigenschaften des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägermaterials*

Das Trägermaterial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ besitzt eine gestörte Spinellstruktur; seine Eigenschaften sind detailliert beschrieben /KNO 78/. Schrader und Cheng geben die Existenz von Lewis-aciden Zentren an, je nach Hydroxylierungszustand der Oberfläche, wie Adsorptionsstudien mit Pyridin zeigen und schließen aus dem Aggregationszustand der adsorbierten Molybdatformen außerdem auf die Existenz von Brønsted-aciden Zentren /SCH 83/. Deeba /DEE 79/ und Jagannathan /JAG 82/ haben nach der Benesi-Methode /BEN 73/ Messungen der Oberflächenacidität gegenüber stärkeren Basen als H_2O wie z.B. n-Butylamin durchgeführt. Sie attestieren mit diesem Titer dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Lewis-Acidität.

IR-spektroskopisch wurden erst drei /PER 65/, später fünf /KNO 78/ verschiedene Oberflächenhydroxylgruppen gefunden. Temperaturabhängig verringert sich die OH-Dichte an der Oberfläche; damit wächst die Lewis-Acidität /LIT 83/. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fugt sich als $\text{Al}_{2.5}\text{Leer}_{0.5}\text{O}_{3.5}(\text{OH})_{0.5}$ in die homologe Reihe der Aluminumoxide unterschiedlichen Hydroxylierungsgrades vom Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) zum Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ein /SOL 83/. Bei der Adsorptionsreaktion von H_2O sind neben Oberflächenhydroxylierungen strukturelle und textuelle Veränderungen in der Oberfläche möglich. Neben dem Muster des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bilden sich in den Röntgendiffraktogrammen auch die Strukturen des Gibbsits und Boehmits reversibel in Abhängigkeit vom pH-Wert aus /FPA 84/. Die Wasseradsorptionskapazität von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beträgt ca. 50% der Monoschichtkapazität für die Chemisorption

(24,8(5)mg/100m² Oberfläche) /BOE 63/. Bei Verwendung von 630mg Trägermaterial mit einer BET-Oberfläche von 158m²/g entspricht dies einer Menge von 26,6mg Wasser (≈5% des Lösungsmittelvolumens). Für die Physisorption werden vom gleichen Autor 33mg/100m² Oberfläche angegeben. Dies entspricht umgerechnet auf die vorliegende Mengen 35,3mg Wasser (≈6% des Lösungsmittelvolumens). Die bei der Adsorption konkurrierende Wasseradsorption macht somit nur ca. 11% des gesamten Lösungsmittelvolumens aus und kann somit zu keinen wesentlichen Konzentrationserhöhungen führen, die ein Auskristallisieren des APM's zur Folge hätten. Für γ -Al₂O₃ wird der isoelektrische Punkt (IEPS*) bei einem pH-Wert von 8-9 angegeben /FRI 49, PAR 76, PAR 65, PAR 62, GIL 82, KIL 59/.

*Parfitt setzt den IEPS mit dem ZPC (auch Zero Point Charge) gleich, falls in der Sternschicht keine spezifische Adsorption erfolgt /PAR 76/.

6.2.1.2. Verhalten feuchter Katalysatorvorstufen bei der PF-Imprägnierung

In den gefrorenen Lösungen ist eine Einteilung in zwei Anteile von Wechselwirkungen, einer mit endlichem EFG (kondensierte APM-artige Polymolybdate) und einer mit verschwindendem Feldgradienten (isolierte monomolybdatartige Formen) möglich. Man nimmt an, daß bei APM-artigen Polyedern, die über Kanten und Ecken verknüpft sind, ausreichend große Abweichungen von der idealen Geometrie möglich sind, die einen endlichen EFG erzeugen, und nennt diese Form (EDG=Edge-Sharing /VOG 84/). Bei isolierten Tetraedern und ausschließlich eckenverknüpften Oktaedern sind derartige Abweichungen geringfügiger (EFG $\approx$ 0); diese Formen werden (ISO+VER=Isolated+Vertex-Sharing /VOG 84/) genannt. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß auch nach der Adsorption an den feuchten Vorstufen dieselbe Einteilung wie in gefrorenen Lösungen getroffen werden kann /VOG 82/. Da die Adsorption nicht vollständig verläuft, kann eine Bestimmung der beiden Anteile an der Oberfläche erst nach der Bestimmung des Adsorptionsgrades erfolgen. Dieser Adsorptionsgrad, der mit anderen Techniken nur sehr schwer zugänglich ist, kann mit TDPAC durch Vergleich der Messungen bei Raumtemperatur und 77 K auf elegante Art mit hoher Präzision bestimmt werden. Drei Annahmen wurden für die folgende Diskussion der feuchten Katalysatorvorstufen gemacht /VOG 84/:

- i. Bei dem pH-Wert, der anfangs in wässrigen Imprägnierungslösungen vorliegt (≈ 5.5), sind in *Lösung* nur Polymolybdate, hauptsächlich das (8,7)-Ion vorhanden /LER 83/. Dieser Anteil heißt "SOL" (=Solution) und zeigt bei Raumtemperatur wegen schneller Reorientierungsbewegungen ($\langle \omega^2 \rangle \tau_c \ll 1$, wobei τ_c die Relaxationszeit ist) keine Kernquadrupolwechselwirkung. In gefrorener Lösung bei 77 K besitzt dieser Anteil $\omega_1 = 222$ MRad/s und $\eta_1 = 0.40$ /BUT 83/.
- ii. Der adsorbierte Anteil, der isolierte und ausschließlich eckenverknüpfte Polyeder enthält, heißt "(ISO+VER) $_{ad}$ "; er zeigt in den TDPAC-Spektren keine Wechselwirkung ($\omega \approx 0$ MRad/s).
- iii. Der Anteil adsorbierter kantenverknüpfter bzw. ecken- und kantenverknüpfter Polyeder erhält die Bezeichnung "EDG $_{ad}$ " und besitzt eine NQI-Frequenz $\omega_1 = 232-242$ MRad/s und $\eta \approx 0.4$. Er enthält aber möglicherweise auch einen geringen Anteil präzi-

pitiierten APM's, hervorgerufen durch lokale Übersättigung in den Poren.

Es ergeben sich somit folgende Zuordnungen für die Anteile α mit $\omega_1 \approx 220-240$ MRad/s:

Der Anteil $\alpha_{300K} = \text{EDG}_{\text{ad}}$; der Anteil bei 77K ist $\alpha_{77K} = \text{EDG}_{\text{ad}} + \text{SOL}$. Da die Summe der Anteile notwendigerweise $\text{EDG}_{\text{ad}} + (\text{ISO+VER})_{\text{ad}} + \text{SOL} = 1$ ist, errechnet sich hieraus der Anteil $(\text{ISO+VER})_{\text{ad}} = 1 - \alpha_{77K}$. Aus der Differenz der Anteile bei den verschiedenen Temperaturen läßt sich der Adsorptionsgrad P berechnen:

$$P = 1 - \text{SOL} = 1 - (\alpha_{77K} - \alpha_{300K})$$

Die Differenz der beiden Anteile α_{77K} und α_{300K} entspricht der Menge an Polymolybdat, das ungebunden in Lösung bleibt. Das Verhältnis $\text{EDG}_{\text{ad}} / (\text{ISO+VER})_{\text{ad}}$ errechnet sich zu $\alpha_{300K} / (1 - \alpha_{77K})$. Folgende Werte werden gefunden:

Adsorptionsgrad und Verhältnis von isolierten und kondensierten Anteilen bei der PF-Imprägnierung

Beladung[%]	P[%]	$(\text{EDG})_{\text{ad}} / (\text{ISO+VER})_{\text{ad}}$
3	100(3)	0.57(6)
6	76(3)	0.95(18)
9	95(2)	2.65(36)
12	90(3)	4.29(1.22)
15	100(3)	3.48(72)

Das ermittelte Verhältnis $(\text{EDG})_{\text{ad}} / (\text{ISO+VER})_{\text{ad}}$ stellt eine untere Grenze dar; sollte in dem Anteil $(\text{ISO+VER})_{\text{ad}}$ noch ein kleiner Anteil $(\text{ISO})_{\text{sol}}$ enthalten sein, erhält man etwas zu kleine Verhältnisse. Der Anteil polymerer adsorbierter Formen liegt wahrscheinlich noch etwas höher, als in diesem Verhältnis ausgedrückt wird. Aus demselben Grund stellt der so ermittelte Adsorptionsgrad P die obere Grenze dar. Die untere Grenze der Werte P sind jeweils die Zahlenwerte für den Anteil α_{300K} . Bei Beladungen $\geq 9\%$ liegen beide Grenzen sehr nahe beieinander; dadurch wird die Bestimmung des Adsorptionsgrades sehr genau. Bei niedrigeren Beladungen ist die mögliche Streubreite für den Adsorptionsgrad höher. Jedoch liegen beide Grenzen wahrscheinlich näher beisammen, als angenommen, da es unwahrscheinlich ist, daß monomere

Formen in Lösung überhaupt nicht adsorbieren sollten. Außerdem sollte bei niedrigerer Beladung sich der Adsorptionsgrad eher erhöhen.

Der hohe Adsorptionsgrad bei allen Konzentrationen beinhaltet locker und festadsorbierte Molybdate. Der festadsorbierte Anteil wurde bereits früher durch Neutronenaktivierungsanalyse nach dem Auswaschen feuchter Vorstufen als verbleibende Restaktivität bestimmt /VOG 82/. Er betrifft 55-60% der ^{99}Tc -Sonden bei der 3%-igen Beladung und sinkt auf ca. 50% bei der feuchten Mo_{12}Al -Vorstufe /VOG 82/. Die Adsorption mindestens der Hälfte des angebotenen Materials erfolgt sehr fest, wahrscheinlich in der Stern-Schicht, wie diese Auswaschstudien zeigen. Da der Adsorptionsgrad jeweils hoch ist, müssen ca. 40% (50-60% verbleibende Restaktivität nach dem Auswaschen) des angebotenen Molybdates locker, eventuell in der Gouy-Schicht, gebunden sein. Der Anteil (EDG) steigt mit zunehmender Beladung. Auch bei niedriger Molybdatkonzentration (3%) verschwindet er nicht.

Die Spektren der feuchten Katalysatorvorstufen zeigen nahezu unverändert die Kernquadrupolwechselwirkungsdaten des festen APM's. Die Wechselwirkungsfrequenz liegt mit 242 MRad/s geringfügig höher als im kristallinen Material. Falls die Adsorption über eine Verbindungsbildung Al-O-Mo erfolgt, sollte auf Grund der Änderung der elektronischen Umgebung sich der elektrische Feldgradient und damit die Wechselwirkungsfrequenz stärker ändern; dies wurde jedoch nie beobachtet! Die Anteile der APM-artigen Formen sinken von 80(2)% (Mo_{15}Al) auf 38(2)% (Mo_3Al). Selbst bei einer Beladung, die nur noch einem Viertel der Monoschichtkapazität an isolierten MoO_4 -Polyedern entspricht, zeigen noch fast die Hälfte aller Sondenatome die NQI-Daten polymolybdatartiger Formen. Dies unterstreicht die hohe Stabilität dieser Struktur nach der Imprägnierung und läßt selbst in dem Fall der Adsorption, bei dem in Lösung auf Grund der niedrigeren Konzentration schon ein höherer Anteil monomerer Spezies vorhanden ist, die Dekondensation zu isolierten Einheiten nur als untergeordnete Reaktion erscheinen. Bei höheren Beladungen trifft dies in noch stärkerem Maße zu. Es gibt Arbeiten, die besagen, daß die Zeitdauer, die die feuchte Katalysatorvorstufe bei Raumtemperatur verweilt, einen Einfluß auf die Produkt-

zusammensetzung hat, da empfohlen wird, imprägnierte Katalysatoren über Nacht stehen zu lassen /KNO 782, 79, 81/. Der Grund könnte sein, daß Oberflächenreaktionen (Depolymerisationen) in den Poren wahrscheinlich langsam ablaufen und so eine recht lange Zeit bis zur Einstellung eines Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichts vergeht. Deshalb wurde der Einfluß einer nachgeschalteten Äquilibrierung repräsentativ an einer feuchten Mo12Al-Vorstufe über mehrere Tage untersucht (Tab. T.5.1.2.1.c). Bei zwei unabhängig präparierten Proben wurden im Beobachtungszeitraum von drei Tagen jedoch keine nennenswerten Veränderungen der Produktzusammensetzungen beobachtet. Der Anteil (EDG)_o liegt jeweils in der Nähe von 70% (Abb. A.5.1.2.1.e).

Nach der Imprägnierung wird jedoch stets die Bildung eines sehr feinen überstehenden Flüssigkeitsfilms beobachtet, der ca. 5% des gesamten eingesetzten Lösungsmittelvolumens ausmacht, obwohl die erforderliche Lösungsmittelmenge für die trockene Imprägnierung exakt eingehalten worden war. Zwischen der Calcinierung des AlOOH zum γ -Al₂O₃ und seinem Einsatz liegt oft eine beträchtliche Zeitspanne, da das Trägermaterial sozusagen "auf Vorrat" hergestellt wird; während dieser Zeit kann das reaktive Aluminiumoxid aus der Luft CO₂ und H₂O resorbieren. Diese konkurrieren mit dem Molybdat der Imprägnierungslosung. Durch die Wasseradsorption wird die Anzahl der freien Plätze für das APM-Ion verringert und die Reaktivität der CUS Al-Atome gemäß folgender Reaktion herabgesetzt /KNO 85/ (Al bedeutet Oberflächen-Al):



Deshalb wurde dieselbe Äquilibrierung mit γ -Aluminiumoxid wiederholt, das unmittelbar vor der Imprägnierung über Nacht bei 773 K an Luft ausgeheizt worden war. Es wurde kein überstehender Lösungsmittelfilm beobachtet. Auch hier gibt es innerhalb des Beobachtungszeitraumes von vier Tagen bei der vorliegenden statistischen Genauigkeit der Spektren keine Veränderungen in den Produktverteilungen (Tab. T.5.1.2.1.c, Abb. A.5.1.2.1.g). Der Anteil (EDG)_o ist mit durchschnittlich 75% geringfügig höher als bei nicht vorbehandeltem Trägermaterial, da der Anteil (SOL) kleiner

ist. Daneben existieren noch weitere ^{99}Tc -Sonden mit beträchtlichem Feldgradienten. Der hochfrequente Anteil mit $\omega_2 = 700 \text{ MRad/s}$ bleibt ebenfalls in allen Spektren erhalten. Die gesamte Produktzusammensetzung ändert sich durch die spezielle Vorbehandlung des Trägers nicht. Daraus ist zu schließen, daß bereits adsorbiertes Material in beiden Fällen der Trägervorbehandlung sehr fest sitzt und einer möglichen Produktverschiebung während der Äquilibration entzogen bleibt. Makovsky et al. hingegen beobachteten ramanpektroskopisch bei zusätzlich vorbehandelten Trägern mit steigender Temperatur eine vermehrte Bildung von CoMoO_4 bei Co-promotierten Molybdatkatalysatoren /MAK 84/. Da die Produktzusammensetzung bei der Adsorption von einer speziellen zusätzlichen Vorbehandlung des Trägers wegen des in beiden Fällen hohen Adsorptionsgrades nicht wesentlich abhängt, nennenswerte Äquilibrationen nicht erfolgen, konnte bei weiteren Präparationen auf diese zusätzliche Vorbehandlung verzichtet werden, wenn der Zeitraum zwischen Calcinierung des AlOOH zum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und der Imprägnierung nicht mehr als zwei Monate betrug.

Bemerkenswert ist in den beiden diskutierten Fällen, daß der Anteil (EDG) während des Beobachtungszeitraumes niemals abnimmt, sondern entweder seinen hohen Anfangswert beibehält, oder sogar noch zunimmt. Dies widerspricht allen Überlegungen der Einstellung eines höheren Anteils ($\text{ISO} + \text{VER}$) während der "trockenen" Imprägnierung. Eine Veränderung der Produktzusammensetzung während der Äquilibration kann offensichtlich nur noch in Lösung (SOL) stattfinden und betrifft bei einem Adsorptionsgrad von ca. 90% im Höchstfall die verbleibenden 10% aller ^{99}Tc -Sonden. Bereits adsorbiertes Polymolybdat desorbiert offenbar nicht mehr.

Die Einstellung eines geänderten Produktverhältnisses erfolgt auch in Lösung scheinbar sehr langsam, sodaß in den Poren eine andere Reaktion zum Tragen kommen kann. Sie wird von Tsigdinos /TSI 81/ und van Veen /Vee 86/ als "Alterung" frisch bereiteter Ammoniumparamolybdatlösungen beschrieben; ein kleiner Anteil des noch in Lösung befindlichen Paramolybdat wandelt sich dabei in das Octamolybdat ($12,8\text{-Ion}$) um. Dieses besitzt nur eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser und präzipitiert wahrscheinlich. Dies erklärt auch den

leichten kontinuierlichen Anstieg des Anteils EDG_{a} über mehrere Tage. Der potentielle Anteil an Octamolybdat in den TDPAC-Spektren ist jedoch zu klein, um ihn als separate Komponente identifizieren zu können. Es ist somit auch nicht zu erwarten, daß innerhalb eines längeren Äquilibrierungszeitraumes unter PF-Bedingungen eine Änderung des $(\text{ISO}+\text{VER})/(\text{EDG})$ -Verhältnisses noch erreicht werden kann, da die "Alterung" des verbleibenden Paramolybdates in der Lösung dies stets unterbinden wird.

Es zeigt sich, daß bei Verwendung wässriger Imprägnierungslösungen, unabhängig von der thermischen Vorbehandlung des Trägermaterials, nachgeschaltete Äquilibrierungsvorgänge, die das Verhältnis $(\text{ISO}+\text{VER})/(\text{EDG})$ verändern, bei der Porenfüllimprägnierung weitgehend ausgeschlossen werden können.

6.2.1.3. Verhalten feuchter Katalysatorvorstufen bei der EA-Imprägnierung

Das verwendete γ - Al_2O_3 besitzt protonierbare OH-Gruppen, reagiert gegenüber Wasser somit basisch. In basischer Lösung sollte auf dem Träger der Anteil $(\text{ISO}+\text{VER})_{\text{a}}$ zu Lasten des Anteils $(\text{EDG})_{\text{a}}$ wachsen. Bei der PF-Imprägnierung konnte dies nicht in nennenswertem Umfang festgestellt werden, da offensichtlich einmal adsorbiertes Polymolybdat nicht mehr desorbiert und die Lösungsmittelmenge für eine Dekondensation ohnehin nicht ausreichen würde. Es kann aber auch dadurch bedingt sein, daß die Pufferkapazität der Molybdatlösung die auftretenden pH-Veränderungen kompensiert. Eine pH-Messung ist bei der PF-Methode in den Poren nicht möglich. Deshalb wurde die hier gewählte Form der Imprägnierung mit Lösungsmittelvolumina durchgeführt, die möglichst nahe an den PF-Bedingungen liegen und dann die pH-Werte gemessen, während normalerweise die EA-Imprägnierung (=Equilibrium Adsorption) mit wesentlich verdünnteren Lösungen durchgeführt wird /WAN 82/. So sollte gewährleistet werden, daß die dabei auftretenden Adsorptionsreaktionen im wesentlichen demselben Mechanismus wie bei der PF-Methode gehorchen und keine konzentrationsbedingten Änderungen des $(\text{ISO}+\text{VER})/(\text{EDG})$ -Verhältnisses auftreten; eine Gleichgewichtseinstellung über die Lösungsphase sollte jedoch ermöglicht werden. Die Lösungsmittelmenge wurde vom 10-fachen ($\approx$ EA-Bedingungen) der bei der PF-Imprägnierung verwendeten bis auf das zweieinhalbfache stufenweise reduziert. Dieser Wert stellt die Grenze dar, bei dem eine pH-Messung mit der Glaselektrode in der überstehenden Lösung noch möglich ist. Die pH-Veränderungen (Abb. A.5.1.2.2.a) zeigen hier deutlich den Einfluß der zugegebenen Menge an Trägermaterial. In reinem Wasser ist der Anstieg am ausgeprägtesten. Die zunehmende Pufferkapazität von Molybdatlösungen mit wachsenden Konzentrationen mildert den jeweiligen pH-Anstieg. Es ist bemerkenswert, daß ein endgültiger Zustand auch nach vier Stunden noch nicht erreicht ist, sondern innerhalb von drei Tagen noch eine weitere Zunahme des pH-Wertes beobachtet wird. Unter vergleichbaren Bedingungen ermittelten Aulmann et al. ihre Adsorptionsisothermen /AUL 83/ und

ebenso wie Caceres et al. /CAC 85/ pH-Messungen in den überstehenden Lösungen bei der EA-Imprägnierung durch.

pH-Werte überstehender Imprägnierungslösungen:

Lösungskonzentration [mg Mo/cm ³]	diese Arbeit	Aulmann /AUL 83/	*Caceres /CAC 85/
	4h	3d	20h
100	ΔpH= 1.43	1.55	0.74**
50	" 1.37	1.41	0.85
33.7	" 1.46	1.72	0.80**
			1.28**
			1.10
			1.19**

* Messungen wurden nicht bei RT sondern bei 323 K durchgeführt

** aus den angegebenen Literaturwerten interpolierter Wert.

Vergleicht man die pH-Verschiebungen in den eigenen Messungen (Abb. 5.1.2.2.a) mit den bereits bekannten, ist zu erkennen, daß die eigenen Werte höher sind; es wurde hier jedoch ein anderes γ -Al₂O₃-Trägermaterial eingesetzt, das eine geringere BET-Oberfläche besitzt (158 m²/g gegenüber 180 m²/g /CAC 85/). Außerdem war die Lösungsmittelmenge im vorliegenden Fall 2.88 ml/g Trägermaterial und nicht 4 ml/g /AUL 83, CAC 85/. Die unterschiedlichen Werte der pH-Verschiebungen deuten verschiedene Konzentrationen an austauschfähigen Hydroxylgruppen an (unterschiedliches Trägermaterial), die ggf. mit der höheren Reaktivität (Basizität) des verwendeten CONDEA γ -Al₂O₃ verbunden sein könnte. Es zeigt sich, daß selbst bei der niedrigsten Molybdatkonzentration in Lösung noch eine pH-Zunahme innerhalb von drei Tagen beobachtet werden kann. Aus diesem Grund erscheint die Temperaturerhöhung auf 323 K zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung logisch /CAC 85/; andererseits gibt Tsigdinos die Stabilität einer APM-Lösung dieser Konzentration bei 323 K nur mit einer Stunde an /TSI 81/. Dann erfolgt der Umbau zum Octamolybdat (12,8) in Lösung, wodurch u.U. zwar nicht das pH-Gleichgewicht, sicherlich aber die Produktzusammensetzung in der überstehenden Lösung nachhaltig beeinflußt wird. Da die pH-Verschiebung durch den Zusatz von γ -Al₂O₃ mindestens 0.5 beträgt, stößt man selbst bei dem verwendeten Wasser mit einem pH-Wert von 6.2(2) (nicht frei von CO₂) in pH-Bereiche

vor, in denen gemäß der Existenzkurven in Lösung /TYT 83/ nur noch monomolybdatartige Formen vorliegen sollten.

Korrelationen zwischen pH-Werten in der überstehenden Lösung und den auf dem Träger gebildeten Molybdatformen gibt es nur bei sehr niedrigen Molybdatkonzentrationen /WAN 82/; diese sind für die meisten Meßverfahren (z.B. UV- und Atomabsorptionsspektroskopie) erforderlich. Die dabei erzielbaren Beladungen erreichen einerseits jedoch nicht die Oberflächenkonzentrationen technischer Katalysatoren, andererseits sind in diesen verdünnten wässrigen Imprägnierungslösungen die Gleichgewichte (EDG) und (ISO+VER) ohnehin schon stark in Richtung der letzteren Formen verschoben /TYT 83/. Derartige Imprägnierungen starten somit bereits mit sehr kleinen (EDG)/(ISO+VER)-Verhältnissen und führen wegen der geringeren Pufferkapazität dieser Lösungen zu weitgehend vollständiger Bildung von (ISO+VER)_{ss}-Anteilen auf dem feuchten Träger, falls nicht zuvor die Imprägnierungslösung angesäuert wird /WAN 82/. Rückschlüsse auf die (EDG)_{ss}/(ISO+VER)_{ss}-Verhältnisse der hier vorliegenden höher beladenen feuchten Katalysatorvorstufen zu ziehen, erscheinen somit problematisch. Untersuchungen mit der gestörten Winkelkorrelation unterliegen dagegen *keinerlei* Konzentrationsbeschränkungen!

Mit den TDPAC-Spektren der feuchten Katalysatorvorstufen und der überstehenden zugehörigen Lösungen soll nun zum erstenmal bei diesen recht hohen Konzentrationsverhältnissen ein unmittelbarer Vergleich der Anteile (EDG)/(ISO+VER) durchgeführt werden, die bei einem gegebenen pH-Wert in beiden Phasen zu finden sind. Diese Werte wurden mit den Anteilen verglichen, die sich bei demselben pH-Wert aus den Tytkoschen Existenzkurven einzelner Molybdatationen in Lösung ergeben. Die zur Bestimmung des Adsorptionsgrades gewählte Methode ist bei pH=9.0 nicht anwendbar, da monomere Formen (EFG≈0) in Lösung und auf dem Träger nicht unterscheidbar sind. Die Anteile auf dem feuchten Katalysator setzen sich deshalb wahrscheinlich bei diesem pH-Wert größtenteils aus Molybdaten zusammen, die in der Porenlösung zu finden sind. Es wurde die Summe aller Polymetallatspezies gebildet.

Folgende Anteile wurden gefunden (Subskripte: pH-Wert am Anfang="ini", am Ende="fin");

3%-ige Lösung:	Anteil (ISO+VER) [%]	Anteile (EDG) [%]	
pH _{ini} = 5.2	0	100	(Tytko)
pH _{fin} = 6.7	>90	≈0	(Tytko)
pH _{ini} = 6.7	100	0	(Lösung)*
pH _{fin} = 6.7	56	44	(feuchter Kat.)*

*(nach einer Stunde Äquilibrierungsdauer)

12%-ige Lösung:

pH _{ini} = 5.5	<10	>90	(Tytko)
pH _{ini} = 5.5	8(3)	92(3)	(Lösung)*
pH _{fin} = 6.93	100	0	(Tytko)
pH _{fin} = 6.93	0	100	(Lösung)*
pH _{fin} = 6.93	3	97	(feuchter Kat.)*

*(nach einer Stunde Äquilibrierungsdauer)

pH _{fin} = 7.0	100	0	(Tytko)
pH _{fin} = 7.0	80	20	(Lösung)*
pH _{fin} = 7.0	11	89	(feuchter Kat.)*

pH=9.0	100	0	(Tytko)
pH=9.0	100	0	(Lösung)*
pH=9.0	80	20	(feuchter Kat.)*

*(nach 18h Äquilibrierungsdauer)

Der Vergleich der Anteile zeigt, daß nach einer Stunde Äquilibrierungsdauer nur in der 3%-igen überstehenden Lösung ein Verhältnis der Molybdatanteile beim vorliegenden pH-Wert gefunden wird, wie es in den zugrundeliegenden Existenzkurven erreicht wird /TYT 83/. Die Anteile auf der zugehörigen feuchten Katalysatorvorstufe unterscheiden sich davon deutlich, wie auch an anderer Stelle beobachtet wurde /CHE 79/. Die Adsorption erfolgt wahrscheinlich sehr schnell /WAN 82/ und stellt am Anfang eine Momentaufnahme der Produktzusammensetzung in der Ausgangslösung dar. Wie gezeigt, sind zwischen 55 und 60% des gesamten Molybdat nach der Imprägnierung mit einer 3%-igen Lösung nicht wieder auswaschbar

/VOG 82/; nur der Rest kann über die Lösungsphase in den Poren als Folge von pH-Änderungen ein neues Produktgleichgewicht bilden. So ergibt sich folgendes Bild:
Bei der 3%-Lösung ist das Verhältnis (EDG)/(ISO+VER) $\approx$ 9:1 /TYT 83/; in diesem Verhältnis adsorbiert das Material am Anfang auf dem γ -Al₂O₃-Träger. 55-60% davon sind nicht auswaschbar und bleiben somit weitgehend irreversibel adsorbiert (=die Hälfte des gesamten Angebots). Der Rest kann desorbieren und gemäß dem in Lösung herrschenden pH-Wert monomolybdatartige Formen bilden.

Die Konzentrationserhöhung auf 12% in der Imprägnierungslösung wirkt sich deutlich verzögernd auf den zeitlichen Ablauf der Einstellung eines neuen (ISO+VER)/(EDG)-Verhältnisses aus. Der pH-Anstieg in der überstehenden Lösung ist zwar nach einer Stunde bereits beträchtlich; trotzdem zeigen sowohl die überstehende Lösung als auch die zugehörige Katalysatorvorstufe fast ausschließlich Anteile (EDG). Dies bedeutet, daß die pH-Verschiebung, die die Triebkraft für die partielle Depolymerisation ist, und die daraus resultierende Einstellung des (ISO+VER)/(EDG)-Gleichgewichts zeitlich versetzt erfolgen. Es muß sich bei höheren Konzentrationen an Molybdat in den Imprägnierungslösungen anscheinend erst eine beträchtliche pH-Veränderung aufgebaut haben, bevor das Polymetallat in nennenswertem Umfang dekondensieren kann.

Nach 18 Stunden Aquilibrierungsdauer ist zumindest in der überstehenden Lösung ein Zustand erreicht, der dem der 3%-igen Lösung nach einer Stunde Aquilibrierung eher vergleichbar ist. Dort hat sich das pH-bedingte neue Produktverhältnis (ISO+VER)/(EDG) im wesentlichen eingestellt, obwohl aus dem Verbleiben eines Restes (EDG), der bei dem herrschenden pH-Wert nicht existieren dürfte, geschlossen werden kann, daß auch diese 18 Stunden zur vollständigen Dekondensation nicht ausreichen. Eine weitere Verlängerung der Aquilibrierungsdauer erscheint jedoch im Hinblick auf die Stabilitätskriterien der APM-Lösungen /VEE 86, TSI 81/ und im Hinblick auf den unbotmäßig steigenden Zeitbedarf bei der Katalysatorpräparation im Verhältnis zur Halbwertszeit des ⁹⁹Mo-Isotops als nicht mehr zu rechtfertigen. Auf der zugehörigen feuchten Katalysatorvorstufe ist der Anteil

(EDG) ebenso wie nach einer Stunde Äquilibrierungsdauer sehr hoch. Dieser bei 77 K festgestellte Anteil (EDG) von 89% setzt sich aus fest adsorbiertem Material (EDG)_{ad}, das nicht mit der Lösung in den Poren in einem Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht steht, und kleinen Mengen darin existierender APM-Ionen (SOL) zusammen. Da der Adsorptionsgrad nach dieser Zeit mit $P \approx 90\%$ jedoch bereits sehr hoch ist, kann die Einstellung eines neuen Produktgleichgewichtes nach 18 Stunden als weitgehend beendet betrachtet werden.

Die Untersuchungen zeigen, wie stark die Produktverteilung auf dem feuchten Katalysator von der Molybdatkonzentration in der Ausgangslösung abhängig ist. Äquilibrierungsvorgänge, die pH-bedingt zu einer Depolymerisation des Polymetallats führen, finden selbst bei genügend überstehender Lösung auf den feuchten Katalysatorvorstufen in größerem Umfang nur in verdünnten Lösungen statt, bleiben bei höheren Konzentrationen anteilmäßig jedoch gering und/oder werden durch mögliche Nebenreaktionen wie die Octamolybdatbildung beeinflusst.

Bei Imprägnierungen mit höher konzentrierten wässrigen Lösungen ($>3\%$) ist die Bildung bzw. der Erhalt von Polyanionen an der Oberfläche begünstigt, wie Knözinger und Jeziorowski ramanpektroskopisch gezeigt haben /KNO 782/. Die Ergebnisse der diffusen UV-Reflexionsspektroskopie von Ashley und Mitchell /ASH 69/ und von Iannibello und Mitchell /IAN 78, IAN 79/ sehen MoO_4^{2-} als hauptsächliche Oberflächenspezies an. Wegen des größeren Extinktionskoeffizienten tetraedrischer (isolierter) gegenüber oktaedrischer (kondensierter) Molybdänspezies könnte aber ein größerer Anteil der ersten Komponente vorgetauscht werden /KNO 782/. Bei der vorliegenden Untersuchungen mit der Winkelkorrelation tritt dieses Problem nicht auf!

Deutliche Veränderungen der Produktzusammensetzung durch pH-Verschiebungen lassen sich auf dem Trägermaterial nur durch einen massiven Eingriff in die Ausgangslösung erzielen. Hierfür wurde die EA-Imprägnierung mit basischer APM-Lösung (pH=9.0) durchgeführt. Trotz dieser pH-Bedingungen wird nach 18 Stunden Äquilibrierungsdauer auf der feuchten Katalysatorvorstufe ein 20%-iger Anteil (EDG) gefunden. Dies läßt nur zwei Schlußfolgerungen zu:

1. Die Zeitdauer von einer halben Stunde zwischen Herstel-

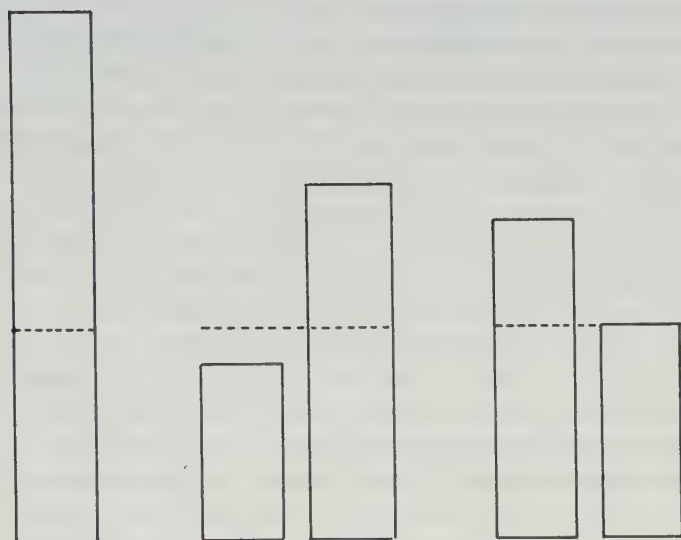
lung der basischen Lösung und der Imprägnierung war nicht ausreichend, um das gelöste APM bei diesem pH-Wert vollständig zu dekondensieren. Erfolgt die Adsorption des Polymolybdats weitgehend irreversibel, bleibt der 20%-ige Anteil EDG, einer nachfolgenden Einstellung eines dynamischen Adsorptions-/Desorptions-Gleichgewichtes entzogen. 2. Es kommt selbst bei diesem hohen pH-Wert in der Sternschicht durch die hohe lokale Molybdatkonzentration zur Einstellung eines geänderten (ISO+VER)/(EDG)-Verhältnisses.

Da keine Blaufärbung der basischen Imprägnierungslösung beobachtet wurde (Kap. 6.1.1.3.) und außerdem bei gleichem pH-Wert reine Lösungen gleicher Konzentration nach einer ähnlichen Zeitspanne zwischen Herstellung und Einfrieren bei 77 K (Kap. 6.1.1.2.) keine polymolybdatartigen Anteile zeigen, ist die zweite Möglichkeit wahrscheinlicher.

Kasztelan et al. beobachteten selbst bei Imprägnierungslösungen mit einem pH-Wert von 11 auf der feuchten Katalysatorvorstufe noch Ramanbanden bei 943cm^{-1} , die dem Anteil (EDG) zugeschrieben werden müssen /KAS 83/. In der zugehörigen überstehenden Lösungsphase werden, wie erwartet, nur (ISO+VER)-Anteile gefunden.

Dies darf jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Aufnahmekapazität des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ für Molybdat aus basischer Lösung drastisch verringert ist /SON 73/. Durch Vergleich der Aktivitäten von feuchter Katalysatorvorstufe und abgetrennter Lösung besitzt man ein Maß für die Adsorptionskapazität bei der Imprägnierung aus schwach saurer und basischer Lösung.

Relative ^{99}Mo -Aktivitäten zwischen Lösung und zugehörigem Festkörper



Ausgangs-
lösung

Lösung f. Kat.

Lösung f. Kat.

schwach saure
12%-Imp.Lös.

basische
12%-Imp.Lös.

(gestrichelte Linie entspricht der Monoschichtkapazität (12%) des eingesetzten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die ^{99}Mo -Aktivität auf dem feuchten Katalysator enthält adsorbierte und in den Poren gelöste Molybdatanteile)

Bei der EA-Imprägnierung wurde die zweieinhalbfache Menge der Monoschichtkapazität an Molybdän eingesetzt. Das Bild zeigt, daß bei der Adsorption mit wässriger Lösung nach 18 Stunden Gleichgewichtseinstellung die Monoschichtkapazität überschritten wird, während diese Beladung mit basischer Lösung erst gar nicht erreicht werden kann. Ohne dieses Bild der Verteilungsgleichgewichte in weitere mögliche Anteile aufspalten zu wollen, zeigt es deutlich, daß die pH-Erhöhung

in Lösung eine absolute Verringerung der Adsorptionskapazität auch bei hohem Molybdatangebot durch Überschreiten des IEPS mit sich bringt, wie dies Wang und Hall bereits für sehr verdünnte Lösungen gezeigt haben /WAN 82/.

In den Wechselwirkungsfrequenzen der einzelnen Anteile (Tab. T.5.1.2.2) ist zusätzliche Information über das Geschehen bei dieser Imprägnierungsart enthalten. In der 3%-igen und 12%-igen basischen Lösung findet man ausschließlich eine Verteilung der Feldgradienten um $\omega=0$ MRad/s, wie dies für monomere Molybdatformen der Fall ist (Kap. 5.1.1.2.). Es ist jedoch unklar, wodurch der kleine Anteil $\alpha_1=10\%$ mit dem hohen Wert $\omega_1=534(23)$ MRad/s in der basischen Imprägnierungslösung hervorgerufen wird. In den 12%-igen Lösungen werden als Hauptkomponente ω_1 Wechselwirkungsfrequenzen festgestellt, die der des gefällten kristallinen APM entsprechen /BUT 83/. Lediglich das zugehörige η_1 ist nach 18 Stunden Aquilibrierungsdauer anders. Dies liegt jedoch offensichtlich daran, daß dieser Asymmetrieparameter bei einem derart kleinen Frequenzanteil nicht mehr eindeutig bestimmbar ist. Die hochfrequente Komponente $\omega_2 \approx 1$ GRad/s kann nur noch nach einer Stunde Aquilibrierungsdauer beobachtet werden, ist jedoch später in den Spektren der Lösungen nicht mehr vorhanden. Das deutet an, daß nach 18 Stunden in Lösung Adsorptions/Desorptions-Vorgänge gekoppelt mit einem dynamischen (ISO+VER)/(EDG)-Gleichgewicht des Molybdates in Lösung, während der ein Ausheilen dieser Defekte möglich ist, bereits stattgefunden haben.

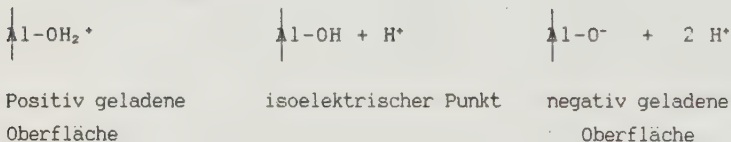
Die den 12%-igen Lösungen zugehörigen feuchten Katalysatorvorstufen zeigen mit $\omega_1 \approx 250$ MRad/s geringfügig höhere Werte als kristallines APM und auch etwas höhere Frequenzen als die Adsorbate bei der PF-Imprägnierung. Dies deutet hier eine stärkere Wechselwirkung des Polymolybdates mit dem Träger an. Die Breite der Frequenzverteilungen um $\omega=0$ MRad/s liegt etwa in der gleichen Größenordnung wie bei den zugehörigen Lösungen. Nur die feuchte Vorstufe, die bei Verwendung einer 3%-igen Imprägnierungslösung gebildet wird, besitzt mit $\Gamma=162(8)$ MRad/s eine extrem breite Frequenzverteilung. Der Unterschied des Wertes zu kristallinem APM ist nicht mehr allzu groß, sodaß es sich hier um teilweise dekondensierte APM-Ionen handeln könnte. Die diskrete Frequenz $\omega_1=325$ MRad/s

Mo3Al-Vorstufe (25% der Monoschichtkapazität) noch bei ca. 40%. Eine weitere Erhöhung des Anteils (ISO+VER) bei der Imprägnierung mit wässriger Lösung ist nicht durch Äquilibrierungsvorgänge, sondern nur durch weiter reduzierte Molybdatkonzentration möglich. Diese liegt dann jedoch schon so weit unter der Monoschichtkapazität, daß von der Ausbildung einer geometrisch idealen Monoschicht nicht mehr gesprochen werden kann.

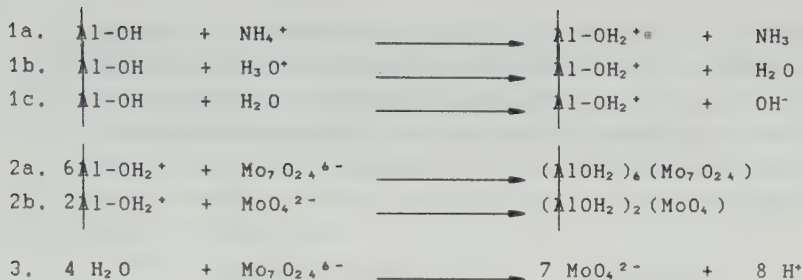
Das Clustermodell, von Wang und Hall /WAN 80/ zuerst vorgestellt, beschreibt die wirklichen Verhältnisse deutlich besser.

6.2.2.2. Adsorption durch elektrostatische Attraktion

Metalloxide sind nach Zusatz von Wasser elektrisch geladen. Aluminiumoxid kann dabei pH-abhängig folgende Gleichgewichte ausbilden /BRU 78/:



Es bildet sich die diffuse Ionendoppelschicht (Stern- und Gouy-Schicht) aus. Die Trägeroberfläche ist bei einer Imprägnierungslösung mit dem Anfangs-pH-Wert ≈ 5.5 an der Oberfläche positiv geladen. Folgende Gleichgewichte zwischen Trägeroberfläche und Adsorbat sollten eine maßgebliche Rolle spielen:



Gegenüber Wasser und wässrigen APM-Lösungen reagiert das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wie eine schwache Broensted-Base, APM gegenüber ist H_2O wie eine schwache Broensted-Säure ($\text{pH} \approx 5,5$). Die Reaktionen 1. sind sehr schnelle Prozesse, da sie nur über Wasserstoffbrücken stattfinden. Als typische Reaktionszeit sind hierfür 10^{-12} s anzunehmen. Dann ist die Metalloxidoberfläche elektrisch positiv geladen, sodaß die elektrostatische Adsorption erfolgen kann. Aus der diffusen Ionendoppelschicht heraus kommt es zum Ionenaustausch der OH^- gegen die Molybdatanionen (MoO_4^{2-} bzw. $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). Dies erfolgt in dem Verhältnis EDG/(ISO+VER) (Abb. 5.1.2.2.e "12%, 1h Gleichgewichtseinstellung") wie es in der Imprägnierungslösung vorliegt (Reaktion 2.) /DAN 81/. Coulomb-Attraktion bildet hierfür die treibende Kraft. Diese "Bindung" ist ein schneller Prozeß; Wang zeigte, daß selbst bei der Adsorption aus stark verdünnter Lösung 50% der endgültigen Beladung bereits nach ca. 20 Minuten erfolgt sind /WAN 82/. Am Anfang werden bevorzugt die reaktivsten Oberflächengruppen in Anspruch genommen. Sowohl die Bindungsstärke als auch die Geschwindigkeit v der "elektrostatischen Adsorption" nehmen mit Fortgang der Reaktion ab, da die Anzahl der Molybdatationen abnimmt; am IEPS erreicht v den Wert Null /BRU 79, HUA 73/. Dort findet keine weitere Aufnahme von Molybdat mehr statt.

Dies ist der Bereich, indem die Reaktion 3. zum Tragen kommt. Das pH-abhängige $\text{EDG}_{\text{pH}}/(\text{ISO+VER})_{\text{pH}}$ -Verhältnis (Abb. 5.1.2.2.e, "18h Gleichgewichtseinstellung") stellt sich offensichtlich wesentlich langsamer ein, als die Reaktionen 1. und 2. ablaufen; zudem erscheint diese Einstellung bei bereits adsorbiertem Material kinetisch stark gehemmt zu sein. Da der Adsorptionsgrad bei den Katalysatoren sehr hoch

($P \approx 90\%$) ist, kann man aus dem Verhältnis $EDG_{\text{Mo}} / (ISO + VER)_{\text{Mo}}$ gleichzeitig mit Tytkos Existenzkurven der einzelnen Molybdate auf einen "speziellen Oberflächen-pH" schließen. Legt man die Molybdatkonzentration der Imprägnierungslösung zugrunde, ergeben sich für die untersuchten Beladungen folgende Werte:

Beladung [%]	"Oberflächen-pH"
3	6.2(2)
6	6.2(4)*
9	6.0(2)
12	5.9(2)
15	5.7(2)

* hier ist die Ungenauigkeit größer, da $P = 76\%$.

Diese Werte sind jedoch als untere Grenzen anzusehen, da eine Molybdatanreicherung in den Randschichten konzentrationserhöhend wirken würde, und somit, bei den ermittelten Verhältnissen $EDG_{\text{Mo}} / (ISO + Ver)_{\text{Mo}}$, der spezielle "Oberflächen-pH" sich dem der übrigen Lösung annähern würde.

Wie gezeigt wurde, ist nur ca. die Hälfte des gesamten APM's fest gebunden. Diese Menge an festhaftendem Molybdat entspricht exakt dem Anteil an belegter Oberfläche "ASC" (=Apparent Surface Coverage), wie sie Gil-Llambias et al. für verschiedene Beladungen ermittelt haben /GIL 84/. Sie geben für eine 12%-ige Beladung ein ASC von 55% an. Dies ist der nichtauswaschbare irreversibel adsorbierte Anteil an Molybdat. Er hängt von der Reaktivität des eingesetzten Trägermaterials ab, d.h. im vorliegenden Fall von seiner Konzentration an protonierbaren Al-OH-Gruppen. Für andere Träger wie z.B. SiO_2 ist er bedeutend kleiner /MAR 86/.

In Anlehnung an das Clustermodell von Wang und Hall /WAN 80/ muß der feuchte Katalysator wie folgt beschrieben werden:

- i. Die Adsorptionsplätze sind energetisch nicht äquivalent. Es gibt Zentren unterschiedlicher "Bindungsstärke", selbst wenn diese Bindung nur über elektrostatische Attraktion erfolgt.
- ii. Die Einstellung des $EDG_{\text{Mo}} / (ISO + VER)_{\text{Mo}}$ -Verhältnisses

auf Grund sich ändernder pH-Verhältnisse in der überstehenden Lösung erfolgt sehr *langsam* und *unvollständig*. Das adsorbierte Polymolybdat ist sehr stabil!

- iii. Die Beladung der Oberfläche ist *nicht ideal* im Sinne einer geometrischen Monoschicht. Es gibt Bereiche, in denen die Adsorption dreidimensional in Form kleiner Inseln erfolgt, ggf. auch in Form kleiner APM-Kristallite, während der Rest der Oberfläche frei bleibt.

6.3. Verhalten getrockneter und calcinierter oxidischer Molybdatkatalysatoren

6.3.1. Der bei 393 K getrocknete Katalysator bei einer Meßtemperatur von 77 K

Der getrocknete, unpromotierte Mo12Al-Katalysator ist in der Literatur nur selten beschrieben, da sich sein Zustand zu wenig von dem des feuchten Materials unterscheidet.

Giordano et al. interpretierten UV-Spektren nach der Trocknung hauptsächlich mit der Existenz von monomerem $[\text{MoO}_4]^{2-}$ /GIO 75/. Da die dort angegebenen Präparationsverfahren mit den hier durchgeführten vergleichbar sind, könnte die Existenz von Monomeren in jenem Fall auf eine möglicherweise höhere Basizität des dort verwendeten BASF- γ -Al₂O₃ zurückzuführen sein; zudem täuschen die intensiven UV-Banden im Bereich von 260-280 nm einen höheren als den tatsächlichen Anteil an monomerer Spezies vor. Eine Linienverbreiterung in Ramanspektren wurde auch von Jeziorowski und Knözinger im getrockneten Zustand gefunden /JEZ 79/. Trotz der dort um 33% geringeren Gesamtbeladung (Mo8Al anstatt Mo12Al) wurden auch die Banden des $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$ nachgewiesen, wie es in Lösung vorliegt /JEZ 79, LEY 85/. Leichte Verschiebungen der Peakmaxima wie z.B. der intensivsten charakteristischen terminalen Mo=O-Streckschwingung wurden von Stencel et al. als Abhängigkeit der Peaklage vom verbleibenden Wassergehalt auf den Molybdänkatalysatoren erkannt /STE 84/. Gleichzeitig schließen diese Autoren adsorptionsbedingte Symmetrieveränderungen als Ursache für die Bandenverschiebung bei Ramanspektren aus.

Das TDPAC-Spektrum des Mo12Al-Katalysators nach der Trocknung bei 393 K unterscheidet sich nur wenig von dem der feuchten Vorstufe und muß somit eher aus der Sicht eines extrem gering feuchten und nicht eines calcinierten Katalysators betrachtet werden /KAS 86/. Lediglich der kleine Anteil ($P \approx 100\%$) mit einer Frequenzverteilung um $\omega = 0$ MRad/s fehlt bei der Meßtemperatur von 77 K. Ein TDPAC-Spektrum eines getrockneten Mo12Al-Katalysators, aufgenommen bei

393 K, zeigt jedoch noch einen ca. 4%-igen Rest einer Frequenzverteilung um $\omega=0$ MRad/s und damit noch geringe Mengen vorhandener Lösung (SOL) bei dieser Temperatur an /VOG 82/. Der Wasseraustritt ist nach 18 Stunden bei 393 K unvollständig! Das Verschwinden dieses kleinen Anteils bei 77 K ist aber auch der Beweis dafür, daß in Lösung (SOL) nur Polymolybdat enthalten ist (Kap. 6.2.1.2.). Die vollständige Entfernung des verbleibenden Wassers und Dehydroxylierung der Oberfläche erfolgen erst bei deutlich höheren Temperaturen /BOE 63/. Der Wasseraustritt aus den Poren während der Trocknung führt dabei zu einer kontinuierlichen Konzentrationserhöhung in der zurückbleibenden Molybdatlösung und stabilisiert den Anteil (EDG). Der Bruchteil (SOL) präzipitiert sozusagen; dadurch wird die Komponente (EDG) $\approx 100\%$ und der Zusatz "ad" überflüssig. Das Spektrum zeigt im wesentlichen die NQI-Daten des APM, $\omega_1=232$ MRad/s und $\eta_1=0.4$. Das Eintrocknen der Lösung macht sich in einem Zuwachs der zusätzlichen Linienverbreiterung ($\delta_1 \omega_1=23$ MRad/s im getrockneten gegenüber $\delta_1 \omega_1=12$ MRad/s im feuchten Zustand) bemerkbar. Auch Cheng und Schrader berichteten, daß das charakteristische Raman-Spektrenmuster des APM bestehen bleibt /CHE 79/. Der hochfrequente Anteil, der nach PF-Imprägnierung stets vorhanden ist, bleibt auch nach der Trocknung erhalten. Daraus ist zu schließen, daß die Trocknungstemperatur von 393 K nicht ausreicht, um die strahleninduzierten Defekte, denen dieser Anteil zugeschrieben wird, ausheilen zu lassen. Dies gilt als weiterer Beweis für die enorme Stabilität des adsorbierten Polymolybdatverbandes. Bereits einsetzender thermischer Umbau des Adsorbats ist bei 393 K nicht in nennenswertem Umfang zu erwarten, da APM in Substanz bei 473 K erst zu ca. 20% zerfallen ist (Kap. 5.1.1.3.); durch Bindung an den Träger sollte der bei dieser Temperatur zerfallsfähige Anteil noch deutlich geringer sein.

6.3.2. Der bei 773 K calcinierte Mo12Al-Katalysator

Während der Calcinierung kommt es zu einer ausgeprägten Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Trägermaterial. Die Gelbfärbung bei dieser Behandlung deuteten Wang und Hall als charakteristisch für die Oberflächenreaktion /WAN 83/. Verschiedene Übersichtsartikel beschreiben den calcinierten Zustand /BEE 76, GRA 80, MAS 78/.

Dufresne et al. beschreiben die bei der Calcinierung gebildete Struktur mit der zweidimensionalen Ausbildung von Isopolymolybdaten /DUF 81/. Jeziorowski und Knözinger geben als Hauptkomponente zweidimensionale Polymerstrukturen mit Mo-O-Mo-Verbrückung an /JEZ 79 und dort zitierte Literatur/. Millman et al. sprechen von einem Aufbrechen des adsorbierten APM's und Clusterbildung aus oktaedrischen MoO₆-Einheiten während der Calcinierung /MIL 79/.

Goncherova et al. beschreiben die gebildete Struktur, allerdings erst bei höherer Beladung, mit der Bildung von Al-haltigen Heteropolymolybdaten vom Typ $[AlMo_6O_{24}H_6]^{2-}$, die bei der Calcinierungstemperatur von 773 K noch bemerkenswert stabil sind /GON 84/. Polymolybdatartige Strukturen an der Oberfläche werden auch von anderen Autoren angenommen /LEY 85, GIO 74/. Yao charakterisiert den calcinierten Katalysator mit Molybdän in oktaedrischer und tetraedrischer Koordination; letzteres sei schwer reduzierbar /YAO 81/.

Immer wieder wird jedoch in der Literatur in Anlehnung an das Verhalten des APM's bei seinem thermischen Abbau /BHA 72, HAN 81, HYU 72, HYU 722/ die Bildung von freiem MoO₃ während der Calcinierung diskutiert /JEZ 80, LAI 78, WAN 83/. Eine einheitliche untere Grenze zu ziehen, oberhalb der "freies MoO₃" gebildet wird, ist nicht möglich; die Angaben reichen von 8-Gew.% /WAN 83/ bis 30 Gew.% /CHI 86/ Beladung, da die BET-Oberflächen der verschiedenen Trägermaterialien ebenfalls stark variieren. Bei hohen Bedeckungen wird die Bildung von MoO₃ jedoch immer wahrscheinlicher /KAS 86, LAI 78/. Bei vergleichbar präparierten Katalysatoren wurde die Bildung von kristallinem MoO₃ raman spektroskopisch nur einmal beobachtet /JEZ 80/. Allerdings wurden dort erheblich stärker acide Imprägnierungslösungen (pH=1) eingesetzt, in denen auf Grund von Kondensationsreaktionen u.U.

bereits Molybdänoxidhydrate entstehen können /FRE 59/; außerdem bildet die verwendete Phosphorsäure selbst Heteropolymolybdate /RIP 77/, die einen Promotoreffekt bei der Hydrogenolyse besitzen /PAT 2, PAT 3/ und als Abbauprodukt MoO_3 liefern. Bei später präparierten Proben gleicher Konzentration ohne Zusatz an H_3PO_4 wurde die Bildung von definiertem MoO_3 von denselben Autoren auch nicht mehr beobachtet.

Laine und Pratt haben $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei einer Calcinierungstemperatur von 873 K an Hand von Röntgendiffraktogrammen eindeutig nachgewiesen /LAI 78/; auch ^{27}Al -NMR-Messungen bei einer Calcinierungstemperatur von 980 K deuten darauf hin /MCM 86/. Stork et al. finden ebenso wie Giordano Aluminiummolybdat bereits bei einer Calcinierungstemperatur von 773 K /STO 74, GIO 74/, andere Autoren erst bei 1173 K /ZIN 80, MED 78/. Hohe Beladung bzw. hohe Calcinierungstemperatur und lange Calcinierungsdauer scheinen maßgeblich die Bildung dieser Verbindung zu begünstigen. Die Struktur des $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ist bislang nicht vollständig bekannt; sie wird jedoch als isostrukturell mit der des $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ bezeichnet /MCM 86/, das WO_4 -Tetraeder und AlO_6 -Oktaeder enthält /CRA 68/. Martinez et al. sprechen in diesem Fall ebenso wie Lipsch und Schuit von "Spreitung" des Materials an der Oberfläche /MAR 77, LIP 69/.

In den TDPAC-Spektren wird gegenüber der ausschließlich getrockneten Katalysatorvorstufe bzw. APM eine Abnahme der mittleren Wechselwirkungsfrequenz und des Asymmetrieparameters auf $\omega_1 = 197$ MRad/s bzw. $\eta_1 = 0,21$ sowie ein Verschwinden der zusätzlichen Linienverbreiterung beobachtet. Dies wird als Erhöhung des Dispersionsgrades der $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ -artigen Strukturen bei der Calcinierung und/oder als Auswirkung des Verlusts von NH_3 und des restlichen Wassers bei diesem Prozeß gewertet. Gleichzeitig bildet sich mit 17% Anteil eine Frequenzkomponente mit einer Verteilung des Feldgradienten um $\omega = 0$ MRad/s heraus, d.h. der Anteil (EDG) sinkt gegenüber der ausschließlich getrockneten Vorstufe etwas. Für die beiden Frequenzanteile kann man eine Zuordnung treffen.

Aus dem Verhalten des APM's beim thermischen Abbau, bei dem unter gleichen Bedingungen ca. 60% MoO_3 gefunden wird

(Kap. 5.1.1.3.), könnte auf analoges Verhalten des Adsorbats bei der Calcinierung geschlossen werden. Die Frequenzlage ist mit 197 MRad/s zwar nicht so weit davon entfernt; der gefundene Asymmetrieparameter $\eta=0.21$ ist jedoch mit den NQI-Daten des MoO_3 ($\omega=203$ MRad/s, $\eta=1.0$) *unvereinbar* !

Die Möglichkeit der Bildung von MoO_3 bei der Calcinierung hängt neben dem Beladungsgrad auch von der Atmosphäre ab, in der die thermische Behandlung durchgeführt wird. Bei den vorliegenden Katalysatoren wurde der Prozeß stets in einem langen luftdurchströmten Quarzrohr vorgenommen. Außerhalb des Ofens bildete sich am hinteren Rohrende stets ein Feuchtigkeitfilm, sodaß während der gesamten Prozedur ein kleiner Wasserdampfpartialdruck gesichert war. Dies begünstigt die Bildung und Stabilität von Oberflächenisopolymolybdaten /LEY 852, KNO 85/. Sonnemans et al. haben ihre Modellkatalysatoren sogar durch Wasserdampftransport von $\text{MoO}_3/\text{H}_2\text{O}$ auf das Aluminiumoxid (mit $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ als transportierter Verbindung) hergestellt /SON 73/.

Der zweite in den TDPAC-Spektren beobachtete Anteil mit einer Frequenzverteilung um $\omega=0$ MRad/s rechtfertigt die Annahme von Molybdän in beinahe ungestörter tetraedrischer Koordination. Die Ausbildung von Frequenzkomponenten mit nahezu verschwindendem Feldgradienten wurde bislang nur als Anteil (ISO+VER) während der Präparation der Katalysatorvorstufen oder bei $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ beobachtet /VOG 82/. Obwohl der Feldgradient dieses Anteils mit dem von $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ weitgehend identisch ist, muß diese Übereinstimmung bei einer Calcinierungstemperatur von 773 K als rein zufällig angesehen werden. Die Bildung von definiertem $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ wäre ein weitgehend irreversibler Vorgang; sowohl im Anschluß an eine Nachimprägnierung mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (Kap. 5.1.4.1.), als auch bei einer folgenden Reduktion im $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Strom (Kap. 5.2.2.1.) ist der Anteil mit einer Frequenzverteilung um $\omega=0$ MRad/s jedoch wieder verschwunden. Auch von anderen Autoren wurde eine Bildung von definiertem $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ unter gleichen Präparationsbedingungen nicht beobachtet /CAN 81, KNO 782, MED 78, MAS 73/ und für Standardcalcinierungsbedingungen (2h, 773 K) wird sie sogar ausgeschlossen /KAS 86/. Bei einer Calcinierungstemperatur von 873 K zeigt das Spektrum einen geringfügig höheren

Anteil dieser Frequenzverteilung um $\omega=0$ MRad/s /VOG 82/. Da mit diesem Material keine nachgeschalteten Behandlungen durchgeführt wurden, kann hier eine beginnende $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Bildung nicht ausgeschlossen werden.

Die Frage nach der geometrischen Bedeckung des Katalysators wurde sehr engagiert diskutiert. Schuit und Gates /SCH 73/ ebenso wie Lipsch und Schuit /LIP 69/ gaben nur Bereiche (20% der gesamten Oberfläche) mit monoschichtartiger Beladung an. Diese Aussage wurde später zu "einheitlicher Monoschichtbeladung" vereinfacht. Bei der Adsorption aus der Gasphase bei 1023-1073 K erscheint eine derartige Bedeckung denkbar /LEY 852, SON 73/; bei der Adsorption aus Lösung sprechen fast alle Resultate dagegen. Schrader und Cheng /SCH 83/, Hall und seine Mitarbeiter /WAN 82, WAN 80, HAL 82, CIR 80/ bezeichnen die Katalysatoroberfläche stets als uneinheitlich; es werden Inseln von Polyanionenclustern aus oktaedrischen MoO_4 -Einheiten gebildet. Gleichzeitig bleiben Bereiche des Trägers unbedeckt. Dabei ist die Ausbildung dieser lokal begrenzten Strukturen vom gewählten Imprägnierungsverfahren weitgehend unabhängig /VOG 84/. Seit Anwendung der Ionenstreuung von ^4He -Kernen mit 500 eV kinetischer Energie als oberflächensensitiver Methode, mit der man ein Tiefenprofil dieser Katalysatoren zeichnen kann /CAN 81/, ist experimentell ermittelt worden, daß ein Teil der Oberfläche unbedeckt von Molybdat bleibt /CAN 81/. Während aller durchgeführten Adsorptions- und Auswaschstudien bleibt die adsorbierte APM-ähnliche Spezies erhalten. Selbst nach der Calcinierung ist die elektronische Umgebung um die ^{99}Tc -Sonden nur gering verändert und zeigt damit den Verbleib von Isopolyanionen an. Alle Untersuchungen mit Hilfe der Ionenstreuung unterstützen diese Vorstellung /JEZ 83, HOU 83/. Die Summe aller dieser Ergebnisse rechtfertigt die Annahme einer idealen monomolekularen Oberflächenbedeckung /MAS 73, MAS 78/ nicht mehr!

6.4. *Verhalten nachimprägnierter oxidischer Mo12Al-Katalysatoren*

Bei der Interpretation nachimprägnierter Katalysatoren tritt die Schwierigkeit auf, daß Informationen über Ni oder K als Zusatz zu Molybdatkatalysatoren nur zu gewinnen sind, wenn durch die Zugabe dieser Substanzen die elektronische Umgebung der ^{99}Tc -Sonden betroffen wird. Vergleichbare Probleme treten bei der MES (Mössbauer Emission Spectroscopy) des ^{57}Fe (^{57}Co) an Co-promotierten Systemen auf /TOP 84/.

6.4.1. *Der Ni-promotierte Mo12Al-Katalysator*

Bei der Beschreibung der promotierten Systeme gelten folgende Modelle als relevant: Ni-Heteropolymolybdate, ein NiAl_2O_4 (Spinell) und NiMoO_4 .

Die Ähnlichkeit der gebildeten Formen mit APM-artigen Polymolybdaten nach dem Einbringen des Promotors wurde raman-spektroskopisch bei derartigen Katalysatoren bereits beobachtet /JEZ 80/. Dort wurde dies jedoch als Rückumwandlung kleiner Mengen gebildeten MoO_3 's gedeutet; später wurde dieser Effekt als nicht charakteristisch für die Nachimprägnierung mit Ni-Lösung beschrieben, da derselbe Effekt ebenfalls durch alleinige Wasserbehandlung der oxidischen Vorstufe bei nachfolgender erneuter Calcinierung erzielt werden kann /CAN 81/. Unabhängig davon beschreiben auch Kasztelan et al. die gebildete Struktur des Oberflächenpolymolybdates bei der Nachimprägnierung als "teilweise Rückbildung salzartiger (=APM-artiger) Oberflächenspezies mit verringerter Adsorbat/Adsorbenswechselwirkung", wenn der calcinierte Katalysator mit Ni,Co-Lösung nachimprägniert wird /KAS 83/. Abart et al. schlagen aus dem Vergleich der Photoelektronenbindungsenergien mit $\text{Na}_4(\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ und den erhaltenen UV-Spektren bevorzugt die Besetzung oktaedrischer Plätze durch Ni^{2+} vor /ABA 82/. In den dort untersuchten Katalysatoren wurde neben dem $\text{Ni } 2p_{3/2}$ -Peak bei 855 eV jedoch ein weiterer "Satellit" bei ca. 862 eV beobachtet. Dieser tritt im NiAl_2O_4 -Spinell bei 862,8 eV

und im NiMoO_4 bei 863 eV auf /DUF 81/. Messungen der magnetischen Momente für Ni^{2+} in dieser oktaedrischen Koordination, die im Bereich $\mu_{\text{eff}} = 2.9\text{--}3.4$ B.M. /RYM 61/ liegen, sprechen ebenfalls für Ni^{2+} in bevorzugt oktaedrischer Koordination /CAN 81, HIE 81, VOG 82/.

UV-Messungen an derartigen $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_3$ -Katalysatoren zeigen jedoch erhöhte Anteile mit Ni^{2+} in tetraedrischer Koordination, wenn die Calcinierungstemperatur nach der Ni-Imprägnierung schrittweise erhöht wird /JEZ 83, VOG 82/. Als weitere Möglichkeit muß die Bildung von NiMoO_4 in Betracht gezogen werden. Bei analogen CoMo -Katalysatoren wird die Bildung von CoMoO_4 beobachtet /MAK 84/. Dieses hellgrüne Material wird in Substanz durch Festkörperreaktion aus NiO und MoO_3 bei 973 K hergestellt /SIE 83/. Diese Reaktion könnte ein Hinweis auf das Verschwinden von vorhandenem freiem MoO_3 nach der Calcinierung der Ni-nachimprägnierten Katalysatoren sein /KNO 80/. Die Niederdruckmodifikation des NiMoO_4 kristallisiert in defekter NaCl-Struktur. Sie besteht aus kantenverknüpften MO_6 -Oktaedern, von denen vier miteinander kompakte M_4O_{16} -Blöcke bilden. Diese Blöcke sind abwechselnd zu Schichten mit demselben Kation angeordnet. Innerhalb dieser Schicht sind diese Blöcke isoliert voneinander und teilen Ecken und Kanten des einen mit Blöcken des anderen Kations in den Schichten darüber und darunter. Dadurch entstehen in der kristallografischen c-Achse Ketten alternierend aus Ni_4O_{16} und Mo_4O_{16} -Blöcken /SIE 83/. Die magnetischen Daten des NiMoO_4 ($\mu_{\text{eff}} = 3.24$ B.M., Weißtemperatur: 20K) passen sehr gut auf die bei den vergleichbaren $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_3\text{Al}$ -Katalysatoren beobachteten /CAN 81, VOG 82/. Das aus ISS-Messungen ermittelte Tiefenprofil mit konstantem Ni/Mo-Verhältnis bei einer Calcinierungsdauer von 23 h bei 773 K spricht nicht dagegen /CAN 81/. Stencel et al. charakterisieren aus ISS- und Ramandaten die Ni^{2+} -Position nahe den terminalen Mo=O -Bindungen von Molybdän-Sauerstoff-Inseln gelegen mit ausgeprägter Mo-Ni-Wechselwirkung /STE 85/. Gil-Llambias et al. geben die Ni^{2+} -Position in oktaedrischer Koordination in unmittelbarer Nähe der Mo-Atome an, schließen aber die Bildung von NiMoO_4 aus /GIL 81, GIL 83/.

Vergleicht man das Spektrum des $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_3\text{Al}$ -Katalysators mit dem des calcinierten Mo_{12}Al -Katalysators, fällt der

schnellere Abfall der Anisotropie (ca. 6 gegenüber 7.5ns) auf. Dieser Abfall macht den Hauptteil der beobachteten NQI-Frequenzen mit $\omega_1 = 232$ MRad/s, $\eta_1 = 0.40$ bei einem Anteil von $\alpha_1 = 62\%$ aus. Der Rest $\alpha_2 = 38\%$ erfährt eine starke Kernquadrupolwechselwirkung, charakterisiert durch eine resultierende Frequenz zentriert um $\omega_2 \approx 800$ MRad/s. Der erste Anteil besitzt exakt die gleichen NQI-Daten wie das kristalline APM. In einem Mo₁₂Ni₃Al-Katalysator ist das atomare Verhältnis Ni:Mo $\approx 1:2$ ($MG_{MoO_3} = 143.9$, $MG_{NiO} = 74.7$) und entspricht damit im wesentlichen dem beobachteten Verhältnis der Frequenzanteile. Dies kann ein Hinweis auf die starke Wechselwirkung des Ni²⁺ mit einem eng benachbarten Mo⁶⁺ sein. Eine Entscheidung, ob der hochfrequente Anteil einer bestimmten Struktur zugeordnet werden kann, ist beim derzeitigen Wissensstand nicht möglich. Zur Herstellung einer derartigen Korrelation wäre eine Meßserie mit variablen Ni-Gehalten erforderlich. Da als statische Wechselwirkung ω_1 ausschließlich eine Frequenz beobachtet wird, deren Lage in einem Bereich liegt, indem nur polymolybdatartige Formen (ähnlich dem APM) gefunden werden, kommen im wesentlichen nur zwei Strukturen zur Interpretation in Frage: Ni-Heteropolymolybdate oder NiMoO₄. Über die Bildung eines Oberflächenspinells NiAl₂O₄ /LOJ 71, KNO 80/ kann mit der Winkelkorrelation keine Aussage gemacht werden, da die ⁹⁹Tc-Sonden davon nicht unmittelbar beeinflusst werden. Im TDPAC-Spektrum des Mo₁₂Ni₃Al-Katalysators steht der Anteil, der die NQI-Parameter des APM's zeigt, zur Bildung von NiMoO₄ nicht im Widerspruch, da der EFG der meisten ⁹⁹Tc-Sonden (1. Koordinationssphäre) bei der Blockbildung der MO₆-Oktaeder (NiO₆ bzw. MoO₆) wahrscheinlich unbeeinflusst von vorhandenem Ni bleibt, und somit kann die Bildung dieser Substanz in kleinen Mengen keineswegs ausgeschlossen werden. Zum Vergleich steht eine TDPAC-Messung an diesem Material leider nicht zur Verfügung. Ni-Heteropolymolybdate erscheinen ebenfalls möglich. Beide Substanzen mit oktaedrisch koordiniertem Ni sind mit den TDPAC-Daten verträglich; eine Entscheidung ist derzeit jedoch nicht möglich.

6.4.2. K-nachimprägnierte Mo12Al-Katalysatoren

Ähnlich wie bei Ni-promotierten Systemen gelten hier K-Heteropolymolybdate bzw. K_2MoO_4 als mögliche Modelle zur Beschreibung der Katalysatoren bei dieser Präparationsstufe.

Kantschewa et al. beschreiben in einer Untersuchung der Reaktionen von K_2CO_3 mit $\gamma-Al_2O_3$ das Verhalten des K^+ als stark ausgeprägte Oberflächenwechselwirkung, da dabei alle fünf charakteristischen Al-OH-Banden im IR verlorengehen /KAN 83/. Eine Festkörperreaktion im Volumen zwischen K_2CO_3 und $\gamma-Al_2O_3$ findet erst bei 900 K statt /BEL 72/. Die Zersetzung des CO_3^{2-} erfolgt unter Freisetzung von CO_2 zwischen 520 K und 570 K, die Bildung von Al-O-K-Gruppen an der Oberfläche wird dabei angenommen. Ein Eindringen des K^+ ins Volumen wurde bei der K^+ -Nachimprägnierung von Mo12Ni3Al-Katalysatoren während der Trocknung bei 393 K nicht beobachtet /KAN 84/. Die dort erhaltenen Ramanspektren zeigen ausschließlich Banden des ungestörten MoO_4^{2-} -Ions mit Mo^{6+} in tetraedrischer Koordination. Daneben wird elektronenmikroskopisch eine separate Phase gefunden, die nur K und Mo im atomaren Verhältnis $Mo:K \approx 1,0 - 1,5$ enthält. Wegen der Nichtauswaschbarkeit in Ethanol bzw. Wasser wird die Bildung von K_2MoO_4 ausgeschlossen, da diese Verbindung extrem gut wasserlöslich ist. Für diese separate Phase wird $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ als Möglichkeit angegeben /KAN 84/. Der Einfluß von Alkaliionen auf die Eigenschaften des $\gamma-Al_2O_3$ wurde auch von anderen Autoren bereits qualitativ erkannt /KOR 82/ und kürzlich am Beispiel des Na^+ -Ions quantitativ beschrieben /VOR 86/. Diese Autoren ermitteln die Veränderung des ZPC (=Zero Point Charge) nach Zugabe von Na^+ -Ionen auf den $\gamma-Al_2O_3$ -Träger. Der Zusatz dieses Alkaliions vergrößert den pH-Bereich, indem eine Adsorption negativ geladener Anionen noch möglich ist, von pH=1-5 auf pH=1-9. Folgende Reaktionen treten auf:



Dadurch wird die positive Nettoladung der Oberfläche und die Zahl der Koordinationsstellen für Anionen erhöht /BRU 78/.

Somit ist auch in einem pH-Bereich zwischen 8 und 10, indem sonst aufgrund der negativ geladenen Oberfläche keine Anionen mehr aufgenommen werden /WAN 82/, noch eine MoO_4^{2-} -Adsorption möglich /DAN 81/.

Die eingesetzten atomaren Verhältnisse $\text{Mo}:\text{K}=0.4$ bzw. 0.8 ergaben $\text{K}_{12}\text{Mo}_{12}\text{Al}$ bzw. $\text{K}_6\text{Mo}_{12}\text{Al}$ -Katalysatoren. Im Vergleich mit Polymolybdatadsorbaten werden extrem drastische Veränderungen in den TDPAC-Spektren beobachtet. Die Dekondensation der Oberflächenpolymolybdate (EDG) betrifft je nach Konzentration der K_2CO_3 -Lösung 40% bzw. 80% des gesamten Materials. Ein kleiner Teil der ^{99}Tc -Sonden zeigt im calcinierten Zustand bereits eine Frequenzverteilung um $\omega=0$ MRad/s (HWHM) (Kap. 6.3.2.). Der nichtdekondensierte Anteil des $\text{K}_6\text{Mo}_{12}\text{Al}$ -Katalysators hat abgesehen vom Asymmetrieparameter η exakt die NQI-Frequenz des bei 773 K calcinierten Mo_{12}Al -Katalysators, während im $\text{K}_{12}\text{Mo}_{12}\text{Al}$ -Katalysator nur ein kleiner Anteil von 18% noch einen endlichen Feldgradienten aufweist. Es ist bei der Genauigkeit dieses Spektrums nicht eindeutig zu entscheiden, ob dieser Anteil in dem Spektrum wirklich enthalten ist, da Auswertungen mit einer einzelnen statischen Wechselwirkung (Frequenzverteilung um $\omega=0$ MRad/s) von gleicher Güte sind. Die 18% dieses zweiten Anteils mit endlichem Feldgradienten und einer mittleren Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz $\omega=380$ MRad/s würden einem Anteil an $\text{Mo}-\text{O}$ -Polyedern entsprechen, die unmittelbar an die Oberfläche gebunden sind und einen höheren EFG besitzen. Obwohl die Imprägnierung nach der PF-Methode durchgeführt wurde, bei der Änderungen der Produktzusammensetzung wegen geringer Desorptionsraten erschwert sind (Kap 6.2.1.2.), erfolgt die Dekondensation anscheinend bereits im feuchten Zustand nahezu vollständig. Bei der EA-Imprägnierung aus ammoniakalischer Lösung bleibt trotz vergleichbarer Säurekonstanten ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{pK}_s=9.21$, $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$: $\text{pK}_s=10.40$ /CHR 73/) ein Rest an Polymolybdat erhalten (Kap. 6.2.1.3.). pH-abhängige (EDG)/(ISO+VER)-Gleichgewichtseinstellungen sollten somit nicht allein für dieses unterschiedliche Verhalten verantwortlich sein. Es wurde bereits vermerkt, daß die nicht unmittelbar mit der Trägeroberfläche in Kontakt stehenden Oktaeder dekondensiert werden können (Kap. 6.2.1.3.). Ist die Oberfläche dabei noch positiv

geladen, ist eine Adsorption der gebildeten MoO_4^{2-} -Ionen möglich (Kap. 6.2.2.2. Gl.2b). Der Alkalizusatz verschiebt das Adsorptions-/Desorptions-Gleichgewicht der gebildeten Monomeren zugunsten des Adsorbats /VOR 86/. Dadurch können auch bei diesem pH-Wert gebildete MoO_4^{2-} -Ionen adsorbieren und schließlich die polymeren Oberflächenadsorbate dekondensiert werden. Durch diese Reaktion ist selbst bei kleinen Lösungsmittelvolumina in den Poren eine nahezu vollständige Dekondensation möglich, während die Adsorption des $[\text{MoO}_4^{2-}]$ aus ammoniakalischer Lösung trotz nahezu gleichen pH-Wertes nicht in gleichem Ausmaß erzielt werden kann. Der Einfluß des hier verwendeten K^+ auf die Oberfläche scheint jedoch geringer als der des Na^+ /VOR 86/ zu sein. Beim $\text{K}_6\text{Mo}_{12}\text{Al}$ -Katalysator reichen anscheinend der sich einstellende pH-Wert, als auch die K^+ -Konzentration ($0,75 \text{ mMol K}^+/\text{g } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) nicht aus, um eine vollständige Umwandlung des Oberflächenpolymolybdats zu erzielen, während Vordonis et al. nur $0,083 \text{ mMol Na}^+/\text{g } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ benötigen /VOR 86/. Der deutliche Unterschied kann jedoch auch in der umgekehrten Reihenfolge der Arbeitsschritte bei der Präparation liegen. Reaktion 1. und 2a,b, dargestellt in Kapitel 6.2.2.2., laufen bei Vordonis an unbeladenem Träger ab; hier jedoch war das Material bereits mit Molybdänlösung imprägniert, danach sogar calciniert worden. Die Reaktionen 1. und 2. (s.S. 112) können jedoch nur an Stellen ablaufen, die als Al-OH bzw. Al-O^- vorliegen; diese müssen somit unbelegt von Molybdat sein. Da die Konzentration der eingesetzten Molybdän-Lösungen jeweils einer Monoschichtkapazität entspricht, muß das Oberflächenpolymolybdat vor dieser Nachimprägnierung in Form von Inseln vorgelegen haben; nur so bleiben die erforderlichen K^+ -Koordinationsstellen in hinreichender Konzentration an der Oberfläche frei. Ein Eindringen des K^+ ins Volumen des Trägers ist bei der Trocknungstemperatur von 393 K nicht zu erwarten. Die Bildung einer Verbindung $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /KAN 84/ könnte auch ein kleiner Hinweis auf die Existenz eines polymolybdatartigen Anteils mit der Frequenz $\omega_1 = 380 \text{ MRad/s}$ im Falle des $\text{K}_{12}\text{Mo}_{12}\text{Al}$ -Katalysators sein.

Die Kaliumbehandlung der Katalysatoren hat auch weit-

reichende Konsequenzen auf ihr Verhalten bei der Sulfidierung wie im Kapitel 6.5.2. gezeigt wird.

6.5. *Sulfidische Systeme*

6.5.1. *Modellsysteme*

6.5.1.1. *TDPAC-Daten eines MoS₂-Einkristalls*

Von einem plättchenförmigen MoS₂-Einkristall (ebene Schichten) existieren bislang keine TDPAC-Daten. Aus dieser einfachen Verbindung, durch deren bekannte Struktur (trigonal prismatisch) die Richtung V_{zz} im Kristall (senkrecht zur Plättchenebene) und die axiale Symmetrie des EFG ($\eta=0$) festgelegt sind, sollten die gemischten A_{kk} -Werte (Kap.3.1.) bestimmt werden können. Dies ist von Interesse, da die gemessenen Werte der Anisotropien von Literaturwerten /SIN 82/ etwas abweichen.

Dazu wurde ein Einkristall, wie in Abbildung A.5.2.2.1. gezeigt, in verschiedenen Orientierungen (V_{zz} senkrecht zur Detektorebene erzeugt ω , V_{zz} in der Detektorebene hingegen 2ω) gemessen. Da für diese Orientierungen keine reinen Übergänge (ω bzw. 2ω) gefunden werden, ist eine Bestimmung der gemischten Terme A_{24} und A_{42} nicht möglich. Die drastischen Abweichungen von den vorhergesagten Übergangswahrscheinlichkeiten sind weder durch mosaikartige Verteilung einzelner Kristallbereiche (erzeugt nur ca. 1-2% Abweichung), noch durch mögliche geringfügige Fehler bei der Kristallorientierung herbeizuführen.

Auf den ersten Blick könnten diese Abweichungen als Folge von Strahlenschädigungen auftreten, wie sie bei den oxidischen Systemen beobachtet werden. Defekte, die nicht mit dem Neutroneneinfang der Mo-Atome (unkorrelierter Schaden durch schnelle Neutronen) in Zusammenhang gebracht werden können, produzieren jedoch ausschließlich eine zufällige Verteilung von Feldgradienten um einen Mittelwert, die sich in einer zusätzlichen Linienverbreiterung ausdrückt. Störungen, die durch den Neutroneneinfang entstehen (korrelierter Schaden), führen andererseits zum Erscheinen einer einzelnen genau definierten Frequenzkomponente, da die aktivierten Kerne in gleichem Umfang davon betroffen werden. Diese definierte Frequenz müßte jedoch genau bei einem Wert liegen, der dem dreifachen (3ω) der Wechselwirkungsfrequenz des MoS₂

entspricht und außerdem nur einen Teil der aktivierten Sondenatome betreffen. Dies ist nicht möglich; Deshalb treffen derartige Schädigungen hier mit großer Wahrscheinlichkeit nicht zu (s. auch Kap. 6.5.1.2.). Chemische Nacheffekte durch den β^- -Zerfall des $^{99}\text{Mo}^*$ als Ursache können ebenfalls ausgeschlossen werden. Viertens könnte dieses Verhalten durch rückstoßinduzierte Verschiebung des $^{99}\text{Mo}^*$ aus seiner Position beim β^- -Zerfall und anschließende γ -Emission (740 keV) verursacht worden sein. Dieser Effekt sollte jedoch zu einem Abweichen der axialen Symmetrie ($\eta \neq 0$) des EFG-Tensors führen. Dies wurde ebenfalls nicht gefunden.

Als Möglichkeit ist somit nur ein analoges Verhalten des MoS_2 anzugeben, wie Butz et al. dies für ZrS_2 vorgeschlagen haben /BUT 84/. Die einzelnen Schichten dieses Materials sind als gewellt zu betrachten. Dies führt zu einer Verteilung der V_{zz} -Orientierungen und somit im Mittel zu einer Verkipfung der Orientierungen zur makroskopischen Flächennormalen. Diese "Welligkeit" hat Intensitätsänderungen zur Folge, wie sie in den Spektren beobachtet wurden. Allerdings muß dazu der mittlere Verkipfungswinkel extrem groß sein (ca. 30°).

6.5.1.2. *Verhalten des polykristallinen MoS_2*

Das Verhalten dieses Materials ist im Temperaturbereich zwischen 300 K und 673 K, der bei katalytischen Reaktionen vorkommt, durch eine vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit des EFG und Fehlen von dynamischen Effekten charakterisiert. Somit können auftretende Änderungen des Feldgradienten (z.B. bei H_2MoS_2) eindeutig chemischen Veränderungen zugeordnet werden. Lediglich im Temperaturintervall zwischen 300 K und 77 K tritt ein Anstieg der Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz auf. Dieser Bereich ist jedoch bei den Untersuchungen an Katalysatoren ohne Belang. Das Erscheinen einer einzigen Frequenzkomponente $\omega = 112 \text{ MRad/s}$, $\eta \approx 0$ (wie die Struktur dies erfordert) ohne zusätzliche Linienverbreiterung ($\delta\omega = 0 \text{ MRad/s}$) schließt eine strahleninduzierte Schädigung in diesem Material aus bzw. deutet schnelle, vollständige Rekombination

von entstandenen Defekten an. Bemerkenswert ist, daß in polykristallinem MoS_2 keine meßbare Aufnahme an Wasserstoff bei 623 K über mehrere Tage erfolgt.

6.5.1.3. *Verhalten des hochdispersen MoS_2*

Die erste Probe, die im unbehandelten Zustand nach der Bestrahlung gemessen wurde, zeigt eine Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz von $\omega_1 = 134(5)$ MRad/s mit einem Anteil $\alpha_1 = 100\%$ /VOG 86/. In einem Spektrum, das ein halbes Jahr später unter exakt gleichen Bedingungen aufgenommen wurde, findet man geänderte NQI-Parameter mit $\omega_1 = 155(5)$ MRad/s und einem Anteil von $\alpha_1 = 67\%$, sowie eine zweite Frequenzkomponente $\omega_2 \approx 1.2$ Grad/s mit einem Anteil $\alpha_2 = 33\%$. Dieser Wert weicht deutlich von dem ab, der in kristallinem MoS_2 gefunden wird ($\omega_1 = 112$ MRad/s, Anteil $\alpha_1 = 100\%$ /BUT 83/). Wie Untersuchungen an polykristallinem MoS_2 zeigen, sind dort durch Bestrahlung mit thermischen Neutronen (Kap. 6.5.1.2.) keine nachweisbaren Konzentrationen an Defektstellen zu erzeugen, die einen derart hohen EFG produzieren bzw. die Rekombination von Mo/S-Frenkelpaaren erfolgt extrem schnell. Dieses von polykristallinem Material abweichende Verhalten ist eher einer teilweisen Reoxidation, als dem hochdispersen Charakter des Materials zuzuordnen, da das Verhältnis von Oberfläche/Volumen selbst bei einer geschätzten BET-Oberfläche von $50 \text{ m}^2/\text{g}$ noch zu klein ist, um speziell an der Oberfläche befindliche ^{99}Tc -Sonden, die u.U. für diese Frequenzerhöhung verantwortlich sein könnten, als eine diskrete Komponente identifizieren zu können. Eine Zuordnung der hochfrequenten Komponente zu Leerstellen in der 1. Koordinationsphäre ist wahrscheinlich, da in keiner definierten Verbindung derartig hohe Feldgradienten gefunden werden, sondern sie nur als Folge von Strahlenschäden (Sauerstoff-leerstellen im MoO_3 bzw. APM, Kap. 6.1.1.3.) oder chemischen Umsetzungen (Reduktion und Vorsulfidierung oxidischer Katalysatoren, (Kap.6.5.2.)) auftreten. Da das Material zwischen den o.a. beiden Messungen dem Luftsauerstoff ausgesetzt war, liegt der Schluß nahe, daß derartige Defekte bei der Bestrahlung bevorzugt an ehemaligen Koordinations-

stellen des Sauerstoffs gebildet werden.

Wasserstoffreduktion des nach der Bestrahlung unbehandelten Materials führt zu einem Absinken der Wechselwirkungsfrequenz auf $\omega_1 = 75(2)$ MRad/s mit einem Anteil $\alpha_1 = 93(2)\%$. Die zweite Frequenzkomponente $\omega_2 = 1.2$ GRad/s bleibt davon unberührt, lediglich ihr Anteil sinkt auf $\alpha_2 = 7(2)\%$. Eine vergleichbar niedrige Frequenz mit $\omega_1 = 73(2)$ MRad/s wurde bislang nur einmal bei MoO_2 beobachtet /BUT 83, VOG 82/. Sollte bei dem unbehandelten Material die vorangegangene Exposition an Luft zu partiell reoxidiertem MoS_2 oder $\text{Mo}_x\text{O}_y\text{S}_z$ ($x+y=2$) geführt haben, erscheint eine Reduktion zu MoO_2 durchaus denkbar /SOT 73, SOT 75/. Die Anzahl der Defektstellen geht dabei von ca. 10% im unbehandelten Material auf ca. 2% nach der Wasserstoffreduktion zurück (Diese Abschätzung erfolgt unter der Annahme, daß jeder Defekt von ca. drei benachbarten Sonden gemeldet wird).

Die Behandlung des hochdispersen MoS_2 mit $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ bei 623 K nach der Bestrahlung führt zur Ausbildung einer einzigen Frequenzkomponente mit $\omega_1 = 115(3)$ MRad/s mit einer zusätzlichen Feldgradientenverteilung $\delta_1 \omega_1 = 11$ MRad/s; diese Werte entsprechen bis auf die Linienverbreiterung denen des polykristallinen MoS_2 . Die Linienverbreiterung deutet Störungen der kristallinen Ordnung an! Ein unvollständiger O/S-Austausch als Ursache kann ebenfalls nicht ganz ausgeschlossen werden. Ein "Auffüllen" der Leerstellen mit Schwefel oder Adsorption von H_2S könnte vielleicht im TDPAC-Spektrum dazu führen, daß das Muster des MoS_2 erscheint.

Die Wasserstoffbehandlung dieses ausschließlich sulfidierten Materials führt zu einem Spektrum mit einer Wechselwirkungsfrequenz $\omega_1 = 116(2)$ MRad/s und einem Anteil von $\alpha_1 = 95(5)\%$, das bis auf das Fehlen der zusätzlichen Linienverbreiterung $\delta_1 \omega_1 = 0$ MRad/s (wie bei polykristallinem MoS_2) mit dem der nur sulfidierten Form identisch ist. U.U. führt diese Wasserstoffbehandlung zu einer Art "Nachsulfidierung", wozu der angebotene Wasserstoff und niedergeschlagener Schwefel nach Rekombination zu H_2S als Quelle dienen können. Dadurch erhöhen sich der O/S-Austausch, der Sulfidierungsgrad und damit die kristalline Ordnung.

Wird der Sulfidierung jedoch unmittelbar eine Argonbehand-

lung angeschlossen, ändern sich die Spektren dramatisch. Innerhalb der ersten 24 Stunden bildet sich eine Hauptfrequenzkomponente $\omega_1 = 204(1)$ MRad/s mit einem Anteil $\alpha_1 = 69(4)\%$ heraus und daneben erscheint eine zweite $\omega_2 = 943(34)$ MRad/s (defektartig) mit einem Anteil $\alpha_2 = 31(4)\%$. Ein derart hoher Wert ω_1 ist in keiner sulfidischen Verbindung bislang zu beobachten gewesen. Während längerer Argonbehandlung nimmt die Frequenz der ersten Komponente auf $\omega_1 = 153(6)$ MRad/s ab, ihr Anteil steigt auf $\alpha_1 = 92(5)\%$, während die Frequenzlage der zweiten unverändert bleibt, der zugehörige Anteil α_2 jedoch auf $8(2)\%$ sinkt. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem hochdispersen Material nicht um ideales MoS_2 , da bereits durch die Argonbehandlung solche Veränderungen erzeugt werden können. Derartig drastische Änderungen des EFG können nur unter Annahme unvollständiger Sulfidierung verstanden werden. Wahrscheinlich kommt es mit Argon zu einem "Ausspülen" von locker haftendem H_2S . Das Absinken des Anteils α_2 ist mit einem langsamen thermischen Ausheilen der Defekte erklärbar.

Ein weiterer Hinweis auf die Unvollständigkeit der Sulfidierung ist die Tatsache, daß die Wasserstoffreduktion einer sulfidierten Probe, die vorher kurzzeitig mit Ar behandelt worden war, am ersten Tag zu einer Frequenz $\omega_1 = 123(5)$ MRad/s mit einem Anteil $\alpha_1 = 65(2)\%$ führt, und die hochfrequente Komponente $\omega_2 = 870(20)$ MRad/s einen sehr großen Anteil $\alpha_2 = 35(2)\%$ besitzt. Gemittelt über die restlichen Tage dieser Behandlungsdauer führt die Wasserstoffreduktion wieder zu einer Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz $\omega_1 = 62(2)$ MRad/s mit 100%-igem Anteil. Diese ähnelt stark dem Folgeprodukt einer nach der Bestrahlung unbehandelten Probe im Anschluß an die Wasserstoffexposition. Es zeigt sich, daß die Sulfidierung des nach der Bestrahlung unbehandelten Materials, mit der man die reoxidierten Anteile beseitigen wollte, nicht zu einer stabilen Form des MoS_2 führt, da Argonbehandlung und nachfolgende längere Wasserstoffreduktion Formen bilden, die NQI-Daten vergleichbar dem MoO_2 zeigen.

Ein Einfluß der Argonbehandlung ist von Bachelier et al. bei getragenen sulfidischen Ni-Al-Katalysatoren ebenfalls festgestellt worden /BAC 84/. Diese Autoren beobachten bei

Sauerstoffadsorptionsmessungen erhöhten O_2 -Verbrauch, wenn der sulfidische Katalysator vor den Messungen nicht mit Ar vorbehandelt worden ist. Sie schließen daraus auf eine starke Adsorption von überschüssigem H_2S .

6.5.1.4. *Die in-situ Präparation des H_xMoS_x aus Ammoniumtetrathiomolybdat*

6.5.1.4.a *Verhalten des $(NH_4)_2MoS_4$*

Das Spektrum des Ausgangsmaterials $(NH_4)_2MoS_4$ zeigt im wesentlichen nur eine Frequenzverteilung um $\omega_1 = 0$ MRad/s mit einer Breite (HWHM) $\Gamma = 35$ MRad/s und einem Anteil $\alpha_1 = 67(7)\%$. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Existenz isolierter MoS_4 -Einheiten, wie sie in dieser Verbindung vorliegen /SCH 64/. Ähnliche Verteilungen von Feldgradienten um $\omega = 0$ MRad/s werden auch in oxidischen Verbindungen mit isolierten MoO_4 -Tetraedern gefunden /BUT 83, LER 83/. Der Rest der ^{99}Tc -Sonden besitzt einen endlichen EFG mit einer Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz $\omega_2 = 341(5)$ MRad/s. Diese Frequenzkomponente ist mit der gegebenen Struktur /SCH 64/ unvereinbar und deutet eventuell unvollständigen O/S-Austausch bei der Herstellung des Materials oder Oligomerenbildung der isolierten MoS_4 -Einheiten an. Im übrigen soll erwähnt werden, daß wässrige Lösungen dieses Salzes auch als Imprägnierungsmittel zur Herstellung sulfidischer getragener Katalysatoren dienen /VAS 86/.

6.5.1.4.b *Verhalten des $\alpha-MoS_3$*

Die thermische in situ-Zersetzung im Vakuum bei 473 K führt zu einem $\alpha-MoS_3$. Die Existenz einer kristallinen Verbindung MoS_3 galt lange Zeit als umstritten /WIL 64/. Noch in den Siebziger Jahren wurde diese Verbindung als $(MoS_2 + S)$ bezeichnet /RAT 73, STE 752, VOO 70/. Erst Diemann beschreibt $\alpha-MoS_3$ als eigenständige Verbindung /DIE 77/ und gibt den ersten Vorschlag für die Struktur. Sie besteht aus Mo-Atomen mit Schwefel in trigonal prismatischer Koordination. Jede

Dreiecksfläche des Prismas gehört zwei Metallatomen an. Zwei benachbarte Mo-Atome sind paarweise über eine Mo-Mo-Bindung verknüpft; diese Einheit setzt sich zu endlosen Ketten fort. Liang et al. /LIA 80/ haben diesen Strukturvorschlag modifiziert und geben Dimerenbildung dieser Mo/S-Einheiten an. Im Einklang mit diesen Strukturvorschlägen haben Chien et al. /CHI 84/ eine Verkippung der beiden Prismenhälften gegeneinander gefunden. Chang und Chan bescheinigen dem α -MoS₃ hohe kinetische Labilität; leichte Temperaturerhöhung und Verlängerung der thermischen Behandlung allein führen bereits sehr rasch zur Phasenumwandlung in stark gestörtes MoS₂ /CHA 81/.

Die TDPAC-Spektren zeigen zwei unterschiedliche gleichbesetzte Plätze mit $\omega_1=93(5)$ MRad/s und $\omega_2=194(8)$ MRad/s. Eine Spektrenauswertung mit einer einzigen Frequenzkomponente $\omega_1=173(2)$ MRad/s und einer großen zusätzlichen Linienverbreiterung $\delta_1\omega_1=61$ MRad/s ist genauso gut möglich. Beide Auswertungen beschreiben Grenzfälle der Betrachtungsweise; die erste stimmt eher mit der Vorstellung einer Dimerenbildung überein, bei der zwei verschiedene Sondenplätze mit gleicher Population entstehen, während die zweite eher die Ähnlichkeit dieser beiden kristallografischen Plätze unterstreicht und die Unterschiede nur in einer zusätzlichen Linienverbreiterung ausdrückt. Diese Art der Datenauswertung betont ebenfalls stärker den amorphen Charakter dieses Materials, den Chang und Chan ihm auf Grund von Raman- und FTIR-Messungen attestieren /CHA 81/.

6.5.1.4.c

Verhalten des H_x MoS₂

Die in dieser Arbeit durchgeführte Wasserstoffreduktion über 48 Stunden bei 673 K führten sehr schnell zu Veränderungen des Materials. Huntley et al. beobachten Unterschiede in den EXAFS-Spektren zwischen kristallinem und diesem "amorphen MoS₂" bereits allein bei der thermischen Zersetzung des α -MoS₃ ohne zusätzliche Wasserstoffaufnahme /HUN 83/.

Im TDPAC-Spektrum zeigt das gebildete texturierte Produkt Wechselwirkungsfrequenzen von $\omega_1=153(8)$ MRad/s bzw.

$\omega_2 = 630(25)$ MRad/s mit den beiden zugehörigen Anteilen $\alpha_1 = 89(2)\%$ und $\alpha_2 = 11(2)\%$. Das Spektrum unterscheidet sich damit deutlich von dem des polykristallinen MoS_2 (Abb. A.5.2.1.3,d). Es ist jedoch nicht endgültig geklärt, ob dieses Spektrenmuster allein der Wasserstoffaufnahme zuzuschreiben ist, oder ob sich darin ebenfalls Störungen der kristallinen Ordnung des Produkts ausdrücken. Falls sich die Protonen in der Van-der-Waals-Lücke unter Bildung von S-H-Gruppen befinden, wie vorgeschlagen /WRI 80/, resultiert unter den in Kapitel 6.5.1.5. gemachten Annahmen für den ladungsbedingten Frequenzanstieg ein Wert von $x = 0.12(2)$ für das " H_xMoS_2 ". Dieser Wert gilt unter der Voraussetzung, daß allein die Wasserstoffaufnahme den EFG im Vergleich zum kristallinen Material beeinflusst und schließt selbstverständlich kleine Beiträge mit ein, die allein der amorphen Struktur des Materials zugerechnet werden müssen. Die gemachte Abschätzung der Wasserstoffaufnahme wird auch von ^1H -NMR-Messungen /JEZ 86/ und volumetrischen Messungen unterstützt /BLA 83, KNO 852, SAM 81, WRI 80/. Da kristallines MoS_2 Wasserstoff nicht aufnimmt und keine Veränderungen im Vergleich mit dem sulfidierten Katalysator zeigt, stellt es kein gutes Modell dar. Die Reduktion des $\alpha\text{-MoS}_3$ zu " H_xMoS_2 " (/WRI 80/, Kap. 5.2.1.2.), dessen hoher Dispersionsgrad und die damit verbundene Wasserstoffaufnahme scheinen ein wichtiges Modell für den arbeitenden Katalysator bei der HDS-Reaktion zu sein. Ein direkter Vergleich mit den sulfidierten Katalysatoren ist auf Grund von deren unvollständiger Sulfidierung erschwert.

6.5.1.5. *Verhalten des $\text{Li}_{1.1}(\text{NH}_3)_{0.4}\text{MoS}_2$*

Die unvollständige Li-Aufnahme ist wahrscheinlich von der Kristallgüte des eingesetzten MoS_2 abhängig, da Liang et al. abnehmende Li-Aufnahmekapazität angeben, wenn als Wirt ein Material mit hoher kristalliner Ordnung eingesetzt wird /LIA 802/. Die Position des Li scheint sich in der Van-der-Waals-Lücke zwischen benachbarten Schwefelschichten des MoS_2 zu befinden. Wright et al. geben für K^+ als Intercalat die gleiche Position wie für Wasserstoff im Schichtzwischenraum an /WRI 80/.

Falls das hochfrequente Signal $\omega_2 = 485 \text{ MRad/s}$ in den Spektren der maximalen Li-Aufnahme mit einer Ladungsübertragung von $1.1e^-/\text{MoS}_2$ zugerechnet werden kann, ergibt sich ein ladungsbedingter Frequenzanstieg von 340 MRad/se^- (vergleichbar mit dem in $\text{Na}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_x\text{MoO}_3$ gefundenen Wert /BUT 83/). Da Butz und Lerf bei ihren ausführlich untersuchten Intercalationsverbindungen des 2H-TaS_2 /BUT 82/ zeigen, daß eine allgemeingültige Korrelation zwischen dem EFG und der Ladungsübertragung besteht, wird derselbe Zusammenhang auch für das " H_xMoS_2 " angenommen /VOG 86/.

6.5.2. Bei 623 K sulfidierte Katalysatoren

Die Sulfidierungsreaktion und die dabei gebildeten Formen sind in der Literatur ausführlich beschrieben /ARN 85, BAC 82, CLA 81, KAS 84, LI 84, MAS 84, MAS 75, MIL 86, NAG 80, SCH 832, SCA 85/.

Bei dieser Reaktion gelten folgende Verbindungen als Modelle: MoO_xS_y /MAS 75/, MoS_2 /CHIA 84/, MoS_3 /SCH 832/ und MoS_4^{2-} /ARN 85/.

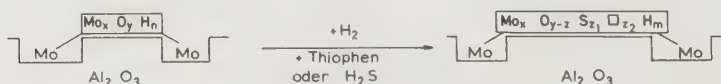
Einheitliches Reaktionsgeschehen ist dabei nicht zu erwarten, da man von verschiedenen Formen, die in der oxidischen Vorstufe nebeneinander vorliegen, ausgeht:

Isolierte MoO_4 -Tetraeder werden dabei schrittweise in die homologen Schwefelverbindungen überführt. In wässriger Lösung bei Raumtemperatur läuft die Sulfidierung ohne H_2 -Verbrauch (Reduktion) über folgende beobachtbare Zwischenstufen ab /ARN 85/:

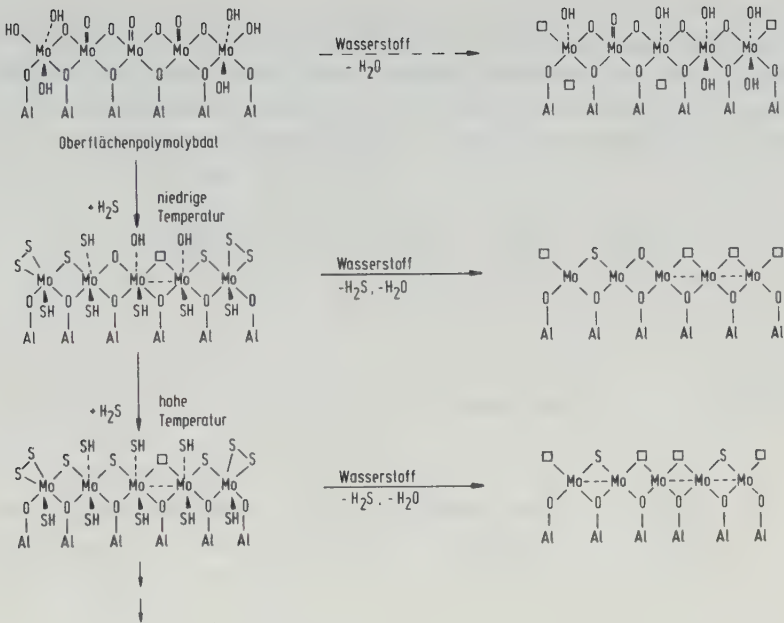
MoO_4^{2-}	MoO_3S^-	$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	MoOS_3^{2-}	MoS_4^{2-}
weiß	gelb	orange	orange	rot

Der Umsetzungsgrad bleibt bei dieser Temperatur jedoch insgesamt gering. Ähnliches Verhalten könnte auch auf dem Trägermaterial angenommen werden.

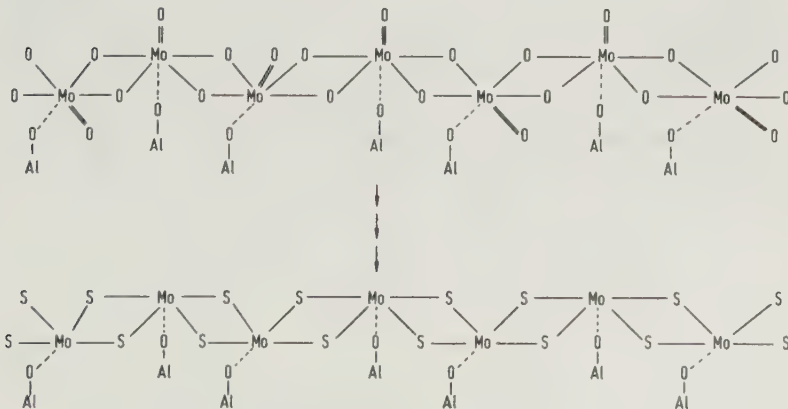
Die Überführung oxidischer Verbindungen mit MoO_6 -Oktaedern als Baueinheit in die sulfidische Form ist komplizierter. Dreidimensional verknüpfte Oberflächenpolymolybdate werden nach Bachelier et al. gem. folgendem Schema in Polythiomolybdate überführt /BAC 82/:



Schrader und Cheng beschreiben die Reduktion und Sulfidierung zweidimensionaler Oberflächenmolybdate folgendermaßen /SCH 832/:

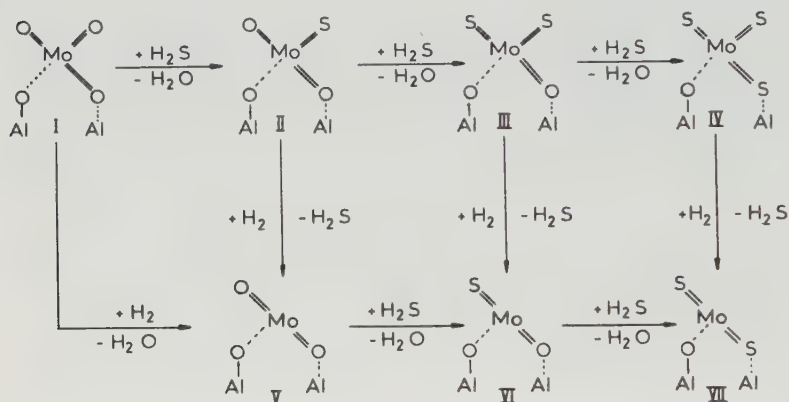


Kettenförmige Anordnungen von MoO_6 -Oktaedern werden nach Arnoldy et al. folgendermaßen sulfidiert [ARN 85/]:

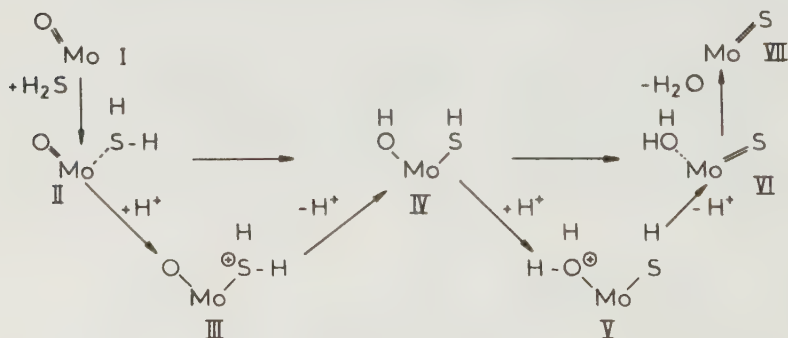


Eine Bildung von MoS_2 wird von denselben Autoren nur dann angenommen, wenn in der oxidischen Vorstufe MoO_3

vorlag. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema /ARN 85/ (Reaktionen entlang I.-IV. entsprechen sulfidierten Formen, während die anderen Produkte V.-VII. durch Nebenreaktionen mit vorwiegenden Reduktionen gebildet werden):

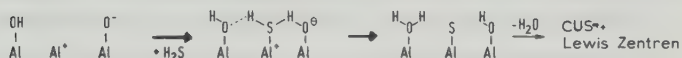


Da bei der Sulfidierung Wasser gebildet wird, könnten Protonenreaktionen eine Rolle beim O/S-Austausch spielen. Hierfür wird folgendes Schema vorgeschlagen /ARN 85/:



Die oxidische Katalysatorvorstufe, ist nicht vollständig sulfidierbar; 60% O/S-Austausch gelten als obere Grenze /SCH 832, OKA 80/. Die Bestimmung des Sulfidierungsgrades ist dabei extrem schwierig, da H_2S gleichzeitig auf dem Tragermaterial adsorbieren /GLA 73, MEY 79, SAU 81, LAV 86/

bzw. damit reagieren /KAR 78, DAT 85, CAV 86/ kann, wie viele Untersuchungen zeigen. Folgende Reaktionen sollten möglich sein:



Eine Ermittlung des Sulfidierungsgrades durch gravimetrische S-Bestimmung nach Rückoxidation



ist ebenfalls nicht möglich, da diese Reoxidation nur nach Sulfidierung unter milden Bedingungen (kurze Sulfidierungsdauer und niedrige Sulfidierungstemperatur) vollständig erfolgt /SCH 832/; selbst bei 1270 K ist der Sulfidierungsgrad <100% /ARN 85/. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß eine nahezu vollständige Sulfidierung unterhalb von 500 K angeblich in Gegenwart eines kleinen Wasserdampfpartialdruckes erfolgt /SHE 73/. Die dabei entstehenden Mo-S-Strukturen besitzen hohe katalytische Aktivität /HALL 82/.

Das bei der Sulfidierung gebildete S/Mo-Verhältnis ist wahrscheinlich mindestens eine Funktion folgender Parameter:

S/Mo = f (Morphologie d. ox. Vorst., Beladung, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ -, H_2O -Angebot, Sulfidierungsdauer und -temperatur)

Ermittelte S/Mo-Verhältnisse bleiben stets unterhalb zwei /SCH 832/. Scarpieglio et al. geben bei konstanten Sulfidierungsbedingungen einen Rückgang des S/Mo-Verhältnisses von 1.8 auf 1.1 an, wenn die Beladung von 4% auf 30% erhöht wird /SCA 85/, und beschreiben die Struktur des sulfidierten Katalysators mit der Ausbildung von zwei Phasen; die erste ist eine komplexe Oxisulfidstruktur, die zweite ist eine stark gestörte Mo-S-Verbindung, die über Al-O-Mo-Bindungen an die Oberfläche gebunden bleibt. Chiu et al. zeigen in ihren EXAFS-Messungen, daß die Mo-S- und Mo-Mo-Peaks auf Kosten des Mo-O-Peaks zeitabhängig wachsen /CHI 86/. Auch hier ist der Ligandenaustausch jedoch inkomplett. In situ-Ramanpektren unter milden Sulfidierungsbedingungen sind

sehr komplex /SCH 832/. Im Bereich zwischen 700 und 1000 cm^{-1} treten Banden auf, die den Mo-O-, reduzierten Mo-O-, Mo-O-S und Mo-S-Spezies zugeordnet werden /SCH 832/. In diesem Anfangszustand der Sulfidierung gelten die Katalysatoren außerdem als extrem oxidationsempfindlich. Mit steigender Sulfidierungstemperatur und -dauer werden vermehrt Banden bei 400 cm^{-1} (Mo-S-Mo oder Mo-O-S) beobachtet /SCH 832/; Banden bei 830 bis 880 cm^{-1} werden $\text{O}_4\text{MoS}_4\text{-x}^{2-}$ -Gruppen zugeschrieben /SCH 832/, während Banden bei 500 bis 550 cm^{-1} S-S-Bindungen ($\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2^{2-}$, $\text{MoS}_2(\text{S}_2)_6^{2-}$ und MoS_3) andeuten /SCH 832/. Erst nach langer Sulfidierung bei 623 K bricht der Oberflächenpolymolybdatverband auseinander und die Ramanspektren zeigen verbreiterte Banden zwischen 394 und 410 cm^{-1} , die stark gestörtem MoS_2 zugeschrieben werden (=Rotating MoS_2 Sandwiches) /CHIA 84/.

Eine Bildung von MoS_2 -Kristalliten stellt den Endpunkt einer vielstufigen Sulfidierungsreaktion dar. Sie ist nur unter schärferen Sulfidierungsbedingungen oder als Endprodukt bei langem katalytischem Prozeßeinsatz zu beobachten /BUR 85, POL 79/. Bei MoS_2 Kristalliten sollten nach Lukens et al. alle S-Atome an den Kanten und Ecken der Kristallite Schwefel austauschen können /LUK 62/. Im sulfidierten Mo_{12}Al -Katalysator sind aber nur 15% des gesamten Schwefels mit ^{33}S austauschbar /SCA 85/. Um diesen niedrigen Austauschgrad zu realisieren, mußten die Kristallite ca. 100Å groß sein. Plättchen dieser Größe sollten sowohl elektronenmikroskopisch als auch mit Röntgenbeugung und Ramanspektroskopie eindeutig feststellbar sein; dies ist jedoch nicht der Fall /SCA 85/. So gebildetem " MoS_2 " wird nur noch stark verminderte katalytische Aktivität zugeschrieben /SCA 85, CHI 86/. Die einzelnen Abschnitte der Sulfidierung werden zeitaufgelöst mit TPS(=Temperaturprogrammierte Sulfidierung)-Messungen wie folgt beschrieben /ARN 85/:

i. unterhalb von 500 K finden H_2S -Adsorption und O/S-Austausch bereits statt. Dabei erfolgt die Freisetzung von H_2O gegenüber dem H_2S -Verbrauch später bei höheren Temperaturen. Es werden partiell Mo-S-Bindungen geknüpft, und gleichzeitig wird auch elementarer Schwefel abgeschieden. CUS-Zentren (=Coordinative Unsaturated) können nach folgender Reaktion gebildet werden:



Eine Disproportionierung zu Mo^{4+} und Mo^{6+} kann sich anschließen. Seshadri und Petrakis haben diese Zwischenstufe des Molybdäns bei der HDS-Reaktion bereits gefordert und sie bei der Wasserstoffreduktion oxidischer Systeme in ESR-Spektren auch gefunden /SES 73/. Intermediär soll ebenfalls Mo^0 auftreten, Mo^{3+} gilt als wahrscheinlich /CIR 80/. Während dieser Phase findet jedoch kein meßbarer Wasserstoffverbrauch statt; eventuelle Reduktionen gehen ausschließlich von H_2S -Dissoziation aus.

ii. Zwischen 400 und 550 K ist die Menge des freigesetzten H_2S größer als das Angebot; der elementare Schwefel wird unter H_2 -Verbrauch entfernt. Dies kann bei externem S-Zusatz am gestiegenen H_2 -Verbrauch und an der vermehrten H_2S -Bildung festgestellt werden.

iii. oberhalb von 500 K kommt es dann wieder zu H_2 - und H_2S -Verbrauch unter gleichzeitiger Bildung von H_2O , ähnlich wie im Bereich i..

Mit dieser Fülle an Informationen aus der Literatur ist nun eine Zuordnung der TDPAC-Ergebnisse zu treffen. Ein gemeinsames Merkmal aller Spektren der vorsulfidierten Katalysatoren ist die Abweichung des Spektrenmusters von der zugehörigen oxidischen Vorstufe; es besteht keinerlei Ähnlichkeit, wie sie während der Präparationsfolge der oxidischen Systeme oft erhalten bleibt.

Nach zweistündiger Behandlung der Katalysatoren mit einem Gemisch aus $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ bei 623 K kommt es beim Mo_{12}Al -Katalysator zur Ausbildung von zwei Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenzen: $\omega_1 = 262 \text{ MRad/s}$, $\delta_1 \omega_1 = 13 \text{ MRad/s}$ mit $\alpha_1 = 73(4)\%$, sowie $\omega_2 = 1240 \text{ MRad/s}$, $\delta_2 \omega_2 = 50 \text{ MRad/s}$ mit einem Anteil $\alpha_2 = 27\%$; beide Komponenten besitzen $\eta = 0$. Daraus ist zu schließen, daß im sulfidierten Zustand zwei unterschiedliche Molybdän-Plätze mit einem Besetzungsverhältnis $\approx 3:1$ gebildet werden. Derartige Frequenzen werden in keiner der untersuchten sulfidischen Modellverbindungen gefunden. ω_1 besitzt hier ca. den zweieinhalbfachen Wert der Wechselwirkungsfrequenz von kristallinem MoS_2 . Dieser für sulfidische Verbindungen hohe Wert ω_1 deutet eine deutlich gestörte Umgebung der Sondenatome an. Eine hochfrequente Komponente wird in den sulfidischen Modellsystemen nur einmal bei hochdisperssem

MoS₂ beobachtet. Da dieses Material jedoch wahrscheinlich teilweise oxidiert war, sollte dieser Frequenzanteil ebenfalls auf Molybdän-Plätze mit gestörter Umgebung (unvollständiger S/O-Austausch, Oxisulfidbildung) zurückzuführen sein. Falls dieser Austausch Sauerstoff gegen Schwefel nicht gleichzeitig erfolgt, können so eine große Anzahl koordinativ ungesättigter Molybdän-Plätze erzeugt werden, die einen derart hohen Feldgradienten haben.

Die Bildung von wohldefiniertem MoS₂ kann jedoch ausgeschlossen werden!

Ein derart vorsulfidierter Katalysator ist extrem reaktiv. Führt man die TDPAC-Messung bei Raumtemperatur nicht in Argonatmosphäre, sondern in dem Sulfidierungsgasgemisch H₂/H₂S ohne eine weitere Behandlung durch, fallen die Wechselwirkungsfrequenzen auf Werte $\omega_1=100$ MRad/s bzw. $\omega_2=500$ MRad/s (beide ohne zusätzliche Linienverbreiterung); die relativen Anteile $\alpha_1=77(3)\%$ und $\alpha_2=23\%$ (Tab. T.5.3.1.a(b)) ändern sich jedoch nicht. Offensichtlich können die gebildeten CUS-Zentren selbst bei 300 K mit dem Sulfidierungsgasgemisch reagieren und teilweise abgesättigt werden. Dadurch sinkt der EFG beider Arten von Sondenatomen beträchtlich ab. Die beiden verschiedenen Sorten von Molybdänatomen erfahren Veränderungen in gleichem Maße, da ihre Anteile unverändert bleiben. Ähnliches Absinken der Feldgradienten ist zu beobachten, wenn der zweistündigen Sulfidierung eine gleichlange Wasserstoffbehandlung bei 623 K angeschlossen und erst danach die Raumtemperaturmessung in H₂ begonnen wird. Die gefundenen Werte ($\omega_1=221$ MRad/s, $\delta_1\omega_1=11$ MRad/s, $\alpha_1=75(4)\%$, $\omega_2=1.0$ GRad/s, $\alpha_2=25\%$ und $\eta_1=\eta_2=0$) liegen jedoch deutlich über denen, die bei der Raumtemperaturmessung in H₂/H₂S-Atmosphäre gefunden werden. Die unterschiedlichen NQI-Daten der Messungen in Ar, H₂ und H₂/H₂S schließen auch temperaturabhängige Einflüsse auf den EFG als einzige Ursache aus. Ist H₂S vorhanden, scheint selbst bei 300 K eine "Nachsulfidierung" der CUS-Zentren möglich. Die dabei gebildete sulfidische Form besitzt zwar weiterhin zwei unterschiedliche Molybdän-Plätze, jedoch müssen diese ziemlich einheitlich sein, da beide Frequenzkomponenten keine zusätzliche Linienverbreiterung mehr aufweisen. Selbst zweistündige Wasserstoffbehandlung

bei 623 K scheint für diese Reaktion zu kurz (niedergeschlagener Schwefel muß mit H_2 vorher zu H_2S rekombinieren); hier ist die zusätzliche Linienverbreiterung zwar verringert, aber nur bei der hochfrequenten Komponente erscheint sie nicht mehr. Bei den vorliegenden Standardsulfidierungsbedingungen und hohen Heizraten von ca. $20^\circ/\text{min}$ am Beginn der Sulfidierung können die verschiedenen Schritte der Sulfidierung, wie sie in TPS-Messungen festgestellt wurden (Reaktionen i.-iii. /ARN 85/), wahrscheinlich nebeneinander ablaufen. Dadurch entsteht ein stark ungeordneter Zustand, der diese beobachteten Feldgradientenverteilungen (zusätzliche Linienverbreiterung) mit sich bringt. Eine Langzeitbehandlung mit Wasserstoff hat ein weitgehendes Verschwinden der hochfrequenten Komponente zur Folge; es wird nur noch eine Frequenz gefunden, die der des polykristallinen MoS_2 sehr ähnlich ist. Bei der Sulfidierung wird auch eine beträchtliche Menge H_2S zersetzt und Schwefel niedergeschlagen /ARN 85/. Dieser kann offensichtlich langsam mit dem angebotenen Wasserstoff rekombinieren und die Sulfidierung auf diese Weise fortsetzen.

Auch Kalium-haltige Katalysatoren bilden bei der Sulfidierung Formen mit zwei unterschiedlichen Molybdän-Plätzen. Es ist jedoch sehr bemerkenswert, daß ein Spektrum, aufgenommen während der zweistündigen Reduktion und Sulfidierung, im Rahmen der statistischen Genauigkeit, die in dieser Zeit erzielt werden kann, nur weitgehend ungestörte Anisotropie zeigt. Im sulfidierten $K_{12}Mo_{12}Al$ -Katalysator zeigen 54(6)% der Sondenatome eine Verteilung der Feldgradienten zentriert um $\omega=0$ MRad/s mit einer Breite $\Gamma=315$ MRad/s (HWHM). Dieser Wert ist wesentlich höher als im $(NH_4)_2MoS_4$, in dem MoS_4 -Tetraeder vorliegen. Es ist nicht zu entscheiden, ob der gesamte Anteil von $\alpha_1=54\%$ in diesem Spektrum bereits ausschließlich isolierten MoS_4 -Polyedern zuzuordnen ist, oder ob darin auch noch analoge MoO_4 -Anteile bzw. Oligomere enthalten sind. Die große Breite der Frequenzverteilung deutet sehr starke Unterschiede in der lokalen Umgebung der gebildeten isolierten Mo-S-Polyeder an. Die Ursache könnte auch in einem unvollständigen O/S-Austausch innerhalb der einzelnen Polyeder liegen. Der Rest mit endlichem EFG zeigt NQI-Parameter ($\omega=67(4)$ MRad/s), die denen des MoO_2

($\omega=73$ MRad/s, $\eta=0$) sehr ähnlich sind /BUT 83, VOG 82/. Dies könnte andeuten, daß in Verbindungen mit weitgehend isolierten MoO_4 -Tetraedern die Reduktion zum MoO_2 gleich schnell wie die Sulfidierung abläuft. Beim $\text{K}_6\text{Mo}_{12}\text{Al}$ -Katalysator scheint die Reduktion und Sulfidierung zweier verschiedener oxidischer Oberflächenadsorbate nebeneinander abzulaufen. Die Wechselwirkungsfrequenz $\omega_1=150$ MRad/s stellt ungefähr einen Mittelwert zwischen den bei Mo_{12}Al - und $\text{K}_{12}\text{Mo}_{12}\text{Al}$ -Katalysatoren gemessenen Frequenzen ω_1 dar. Dies ist auch daran zu erkennen, daß die hochfrequente Komponente $\omega_2=906(47)$ MRad/s zwar vorhanden, ihr Anteil mit $\alpha_2=18\%$ aber deutlich verringert ist.

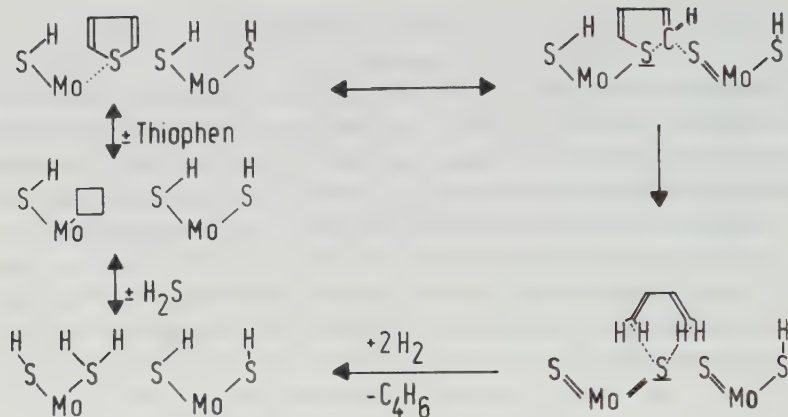
6.5.3.

Katalytische Reaktionen

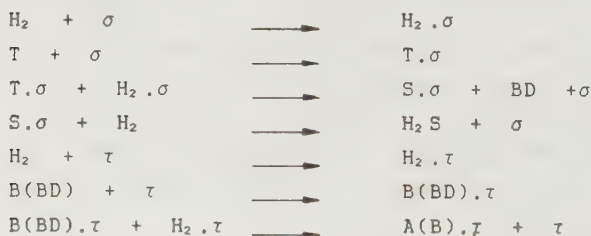
Massoth und Kibby berichten von drastischen Veränderungen der Stöchiometrie und der Oberflächenkonzentration des Katalysators während des Einsatzes /MAS 77/; Massoth hält bei der katalytischen Reaktion ein Verhältnis $O/S > 1$ für erforderlich /MAS 773/. Gleichzeitig bescheinigt er dem MoS_2 auf Grund von Korrelationen der katalytischen Aktivität mit dem O/S-Gehalt der sulfidischen Phase nur mäßige Katalysatoreigenschaften. Okamoto et al. finden die höchste katalytische Aktivität, wenn das S/Mo-Verhältnis eins wird /OKA 802/, und sie machen die niedrige Konzentration an Leerstellen (nur an Kanten und Flächen der Kristallite) auf Grund geringen Dispersionsgrades für die niedrige katalytische Aktivität des MoS_2 verantwortlich. Bachelier et al. geben an, keine Veränderungen der polymolybdatartigen Mo-Anordnungen während der Thiophen/ H_2 -HDS-Reaktion zu finden /BAC 82/.

Die HDS-Reaktion von Thiophen mit Wasserstoff ist mechanistisch eine gutuntersuchte Reaktion /OWE 62, OWE 622, DES 64, KOL 66, AMB 74/. Zwei Zentren gelten als katalytisch aktiv /LIP 692/:

- i. Leerstellen als Lewisacide Koordinationsstellen für den Schwefel.
- ii. benachbarte -OH/-SH-Gruppen als Stellen der Wasserstoffspeicherung in atomarer Form. Blake et al. schlagen vor, daß die Adsorption des Thiophens vertikal an CUS Mo^{4+} -Zentren erfolgt, da Wasserstoffaustausch ausschließlich in α -Position zum Schwefel möglich ist /BLA 80, JOF 86/ und postulieren als Zwischenprodukt ebenso wie Joffre et al. an Hand von quantenmechanischen Rechnungen die Bildung einer radikalischen C_4H_4 -Zwischenstufe /JOF 84, JOF 86/. Der Protonentransfer findet unter Ringöffnung und Butadienbildung statt. Eine anschließende Hydrierung erfolgt an anderen Zentren /NAG 83/. Massoth und Kibby geben eine der beiden Protonenübertragungen auf das Thiophenmolekül als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an /MAS 77/:



Die Existenz zweier aktiver Zentren für die Hydrogenolyse bzw. Hydrogenierung erscheint noch nicht sicher. Massoth und Kibby finden keinen Einfluß auf die Umsetzungsraten von Thiophen bei Butenzusatz /MAS 772/ und schließen wie Zdrasil auf die Existenz unterschiedlicher Zentren für beide Prozesse /ZDR 82/. Gonzalez und Siri hingegen folgern aus der verminderten Adsorption von Buten bei der HDS-Reaktion die Blockade reaktiver Hydrogenierungszentren und geben somit nur ein reaktives Zentrum für diese beiden Reaktionen an /GON 85/. Van Parys et al. /PAR 84/ stellen für die HDS-Reaktion von Thiophen zwei Varianten des Hougen-Watson-Modells mit fester und variabler Anzahl katalytisch aktiver Zentren vor. Danach findet die Reaktion wie folgt statt (Thiophen=T, Hydrolysezentrum= σ , Butene=B, Butan=A, BD=Butadien, Hydrogenierungszentrum= τ):



Die zugehörigen Experimente dieser Autoren zeigen bessere Übereinstimmung im Falle der Annahme einer festen Anzahl katalytisch aktiver Zentren /JOF 84/. Die Blockade reaktiver Zentren durch Kohlenstoff und der wachsende Sulfidierungsgrad während

des katalytischen Prozesses gelten als Ursache für die Abnahme der katalytischen Aktivität /MAS 773/.

Um Konzentrations- und zeitabhängigen Substrateffekte auf den Katalysator trennen zu können, erfolgten die Umsetzungen sowohl in verdünnter Form mit einem inerten Lösungsmittel /BUR 852, YER 84/, als auch pur. Der Zusatz eines olefinischen Substrats ist nur bei Untersuchungen der Korrelation zwischen HDS- und Hydrogenierungsaktivität angezeigt.

Bei der Analyse der gasförmigen Produkte sind einige Besonderheiten festzustellen. Im Fall der niedrigen Thiophenkonzentration ist das Hauptprodukt der Konversion n-Butan in Ausbeuten, die denen bei der Verwendung industrieller Katalysatoren entsprechen (620 K, Atmosphärendruck, 10 Vol-% Thiophen in Hexan) /BUR 852/. Die Aktivierungsphase des Katalysators bis zum Erreichen annähernd konstanter Umsatzraten ist bei geringer Thiophenkonzentration länger und deutet damit an, daß ein Teil der aktiven Zentren erst während der katalytischen Reaktion gebildet wird. Während der gesamten Umsetzungsdauer ist aber auch noch Ausgangsmaterial nachweisbar; die Hydrogenolyse läuft somit unvollständig ab, die Hydrogenierung erfolgt vollständig (keine nennenswerten Mengen olefinischer C_4 -Verbindungen). Die Menge an freigesetztem H_2S ist geringer, als dies aufgrund des Umsatzes von Thiophen erwartet wird (Abb. A.5.3.1.e). Im Fall der hohen Thiophenkonzentration ist die Aktivierungsphase kürzer. Es kommt außerdem scheinbar auch zu einer Fragmentierung der C_4 -Einheit unter Bildung von Propan und Methan. Die H_2S -Freisetzung geht im Laufe der Umsetzung zurück und bleibt auch hier unterhalb der auf Grund des Thiophenumsatzes erwarteten Ausbeute. Gleichzeitig nimmt die Bildung ungesättigter Isomeren (Peak 5, Abb. A.5.3.1.k) zu. Peak 8 (Abb. A.5.3.1.k) ist nicht eindeutig zuzuordnen. Er liegt in einem Bereich, indem C_8 -Kohlenwasserstoffe zu finden sind; eine radikalische C_4H_4 -Zwischenstufe /JOF 84, JOF 86/ könnte u.U. zu einem C_8 -Kohlenwasserstoff dimerisieren. Da gleichzeitig mit Erscheinen dieses Peaks jedoch die H_2S -Freisetzung stark zurückgeht, könnte es sich auch um eine schwefelhaltige C_4 -Verbindung handeln. Offenkettige Thiole reagieren bei der HDS-Reaktion bei 673 K jedoch 30 mal schneller als Thiophen /OWE 62/. Als weitere Möglichkeit

bleibt die Bildung von Tetrahydrothiophen (=Thiophan). Bei der HDS-Konversion von Thiophan geben Owens und Amberg die Reaktionsgeschwindigkeit der Entschwefelung nur zweimal so hoch wie für Thiophen an; sie beobachten dessen Bildung als Zwischenstufe bei der Umwandlung von Thiophen jedoch nicht /OWE 62/. Das Verhältnis σ/τ zweier verschiedener Zentren für die Hydrogenolyse bzw. Hydrogenierung /PAR 84/ bei der Konversionsreaktion könnte für die unterschiedlichen Produktzusammensetzungen als Funktion der Thiophenkonzentration mitverantwortlich sein. Bei kleinem Verhältnis σ/τ und hoher Thiophenkonzentration könnte die Hydrogenierung des Thiophens eventuell auch an τ -Zentren erfolgen, während gleichzeitig die Hydrogenolyse an σ -Zentren durch irreversible Kohlenstoffblockade der Leerstellen vermindert wird /MAS 77/.

Bei der Reaktion des sulfidierten Katalysators mit H_2/CO werden gaschromatographisch keine Reaktionsprodukte gefunden. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen von Kantschewa et al. /KAN 83/.

Bei der Umsetzung von Thiophen wurde von einem sulfidierten Katalysator ausgegangen, der in H_2/H_2S -Atmosphäre vorher über Nacht aufbewahrt worden war. Dadurch sind in dieser hochreaktiven Anfangsphase Reoxidationen ausgeschlossen. Während der gesamten Reaktionsfolge bleiben in den TDPAC-Spektren zwei unterschiedliche Molybdän-Plätze erhalten. Darin unterscheiden sich die Spektren von denen einer Langzeitbehandlung des sulfidierten Katalysators mit Wasserstoff (Tab. T.5.2.2.2.a(b)). Eine Auswertung der Spektren mit den Kernquadrupolwechselwirkungsdaten des polykristallinen MoS_2 ($\omega_1=112$ MRad/s, $\alpha_1=100\%$) ist auch unter der Annahme einer zusätzlichen Linienverbreiterung sehr schlecht.

Im Fall der verdünnten Thiophenlösung (Tab. T.5.3.1.a(b)) steigt die Wechselwirkungsfrequenz ω_1 während der Umsetzungsdauer von 100 MRad/s auf 109 MRad/s an; auch ihr Anteil wächst geringfügig. Dieser Frequenzanstieg im Laufe von Tagen deutet die Ausbildung einer elektronischen Umgebung um diese Sonden an, die der im MoS_2 vergleichbar ist. Der Wert der zweiten Frequenzkomponente erhöht sich ebenfalls von 500 MRad/s auf ca. 600 MRad/s. Innerhalb einiger

Tage sind die Spektren jedoch nicht mehr gut mit zwei statischen Wechselwirkungen auszuwerten. Bei der Meßtemperatur von 623 K wird ein Abfall der Anisotropie bis nahe der Nulllinie beobachtet. Das hat bei statischen Wechselwirkungen ein Absinken des frequenzunabhängigen Anteils a_0 der Anisotropie auf Werte <0.2 zur Folge und ist bei Pulverproben mit ausschließlich statischen Wechselwirkungen nicht möglich (Abb. A.3.3.1.b). Eine negative Verschiebung des gesamten Spektrums bzgl. der Nulllinie wird bei Messungen manchmal beobachtet. Dieses Verhalten ist durch Selbstabsorption in der Probe bedingt, kompensiert sich jedoch durch Zusammenfassung der beiden Kaskaden und kommt als Ursache nicht in Frage (Kap.4.3). Eine falsche Probenjustierung bzgl. der Detektorebene, die innerhalb des Ofens niemals völlig ausgeschlossen werden kann, führt ebenfalls zu einer Spektrenverschiebung. Dabei sinkt jedoch auch der Wert der Anisotropie zum Zeitpunkt $t=0$ um denselben Betrag dieser Verschiebung. Das kann nicht festgestellt werden. Ein Raumtemperaturspektrum, aufgenommen im Ofen bei unveränderter Probengeometrie nach der Thiophenkonversion (Tab. T.5.3.1.d), zeigt wieder ausschließlich zwei statische Wechselwirkungen (Abb. A.5.3.1.i, 3. Bild v.o.) mit korrektem Anteil a_0 . Somit kann auch falsche Probenjustierung im Ofen als Ursache für diese Veränderung des Spektrums nicht in Betracht kommen. Daraus muß geschlossen werden, daß in diesen Spektren *nicht ausschließlich statische Wechselwirkungen vorliegen*. Die besten Resultate liefert eine Beschreibung mit einem statischen Anteil von ca. 50% mit den NQI-Daten des kristallinen MoS_2 bzw. mit einem weiteren, der dynamisches Verhalten (schnelle Relaxation, Abb.A.3.3.2) zeigt, wie es in ähnlicher Form bei der Untersuchung von Lösungen gefunden wird. Es muß sich dabei um Vorgänge handeln, die Reorientierungsbewegungen des EFG im Bereich von Nanosekunden bewirken.

Dieser Relaxationseffekt ist rechnerisch erst in Spektren mit hoher statistischer Genauigkeit zu ermitteln, da er von dem zeitabhängigen Verhalten der Anisotropie im Bereich zwischen 30 und 40 ns bei einer mittleren Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz von $\omega_1 \approx 110$ MRad/s abhängt. Dafür ist eine Meßzeit von ca. sechs Tagen erforderlich, innerhalb der unterschiedliche Einflüsse auf den EFG wirken können. Hier

scheinen die Grenzen der Auflösbarkeit mit dem verwendeten Vier-Detektorspektrometer und NaI(Tl)-Szintillationskristallen erreicht. Erst eine Umrüstung auf BaF₂ als Szintillatormaterial, wodurch eine Verbesserung der experimentellen Zeitauflösung von 2.5 ns auf 0.6-0.7 ns erreicht wird und gleichzeitiger Einsatz einer Sechs-Detektorapparatur dürfte hier weitere entscheidende Fortschritte bringen. Die Energieauflösung und Trennung der beiden Meßkaskaden (wichtig, da beide unterschiedliches Vorzeichen von A₂ haben) ist bislang nur mit kleinen BaF₂-Kristallen möglich, wodurch der überstrichene Raumwinkel und die erzielbare Zählrate noch niedrig sind /DUF 86/.

Bei der Umsetzung mit reinem Thiophen (Tab. 5.3.2.d(e)) hat der erste Anteil α_1 bereits nach einem Tag die Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz des kristallinen MoS₂ von $\omega_1 = 112$ MRad/s erreicht. Es scheint sich bei dieser Frequenzverschiebung somit nicht einfach um eine temperaturabhängige Reduzierung von Frenkel- und Schottky-Defekten, sondern um zusätzlichen Schwefeleinbau zu handeln, wobei Thiophen und das gebildete H₂S als Quelle dienen. Bei dem höheren Umsatz erfolgt dieses "Annealing" hier schneller. Die zweite höhere Frequenzkomponente zeigt mit ca. 650 MRad/s ebenfalls bereits am zweiten Tag Werte, die im Falle der verdünnten Thiophenlösungen erst nach neun Tagen Reaktionsdauer erreicht werden. Die Auswertung der Spektren mit zwei statischen Wechselwirkungen ist bereits ab dem zweiten Tag schlechter als jene mit einer statischen Frequenzkomponente und einem Anteil von Sonden mit dynamischem Verhalten (schnelle Relaxation). Schließt man an die Thiophenkonversion eine Vakuumbehandlung bei erhöhter Temperatur an, verändern sich die Frequenzlagen nicht mehr. Daraus ist zu schließen, daß das Ausheilen von Defekten bereits abgeschlossen sein muß und sich eine sehr stabile sulfidische Form ausgebildet hat, aus der kein Schwefel mehr entfernt werden kann. Jedoch auch hier liefert die Auswertung mit einem statischen plus einem dynamischen Anteil bessere Resultate. Es ist bemerkenswert, daß weder das polykristalline MoS₂ und das hochdisperse, noch das wasserstoffhaltige ungetragene Material innerhalb der Nachweisgrenzen ähnliches Verhalten zeigen. Falls unter diesen Sonden mit

dynamischem Verhalten die Zentren der katalytischen Reaktion zu suchen sein sollten, muß man auf Grund der Zentrenverteilung eine deutlich höhere Dichte auf dem Katalysator erwarten. Bei den ausgedehnten Messungen an hochdispersem MoS_2 stand jedoch der Gaschromatograph zur Durchführung der Testreaktion mit anschließender Produktanalyse noch nicht zur Verfügung. Deshalb konnte auch kein Vergleich der katalytischen Aktivität mit der des trägerfreien MoS_2 durchgeführt werden.

Nach der Thiophenkonversion befindet sich der Katalysator scheinbar bereits in einem chemisch sehr stabilen Zustand; eine anschließende Vakuumbehandlung führt zu keinerlei meßbaren Veränderungen mehr. So kann nicht entschieden werden, ob dieser Anteil mit schneller Relaxation eine Folge der Thiophenreaktion allein ist, oder ob gleichzeitig thermische Einflüsse eine Rolle spielen. Die Unempfindlichkeit des EFG im kristallinen MoS_2 über einen weiten Temperaturbereich rechtfertigen eine Schlußfolgerung über gleiches Verhalten der sulfidischen Phase auf dem Träger noch nicht.

Deshalb wurde eine Vakuumbehandlung des vorsulfidierten Katalysators durchgeführt. So konnte sichergestellt werden, daß Oberflächendiffusion locker haftenden austauschfähigen Schwefels (wie Experimente mit ^{33}S zeigen /CAM 84/) als Ursache für den Anteil schneller Relaxation ausgeschlossen werden kann und eine Nachsulfidierung den Katalysator nicht mehr verändert. Die erhaltenen Spektren sind sehr komplex. Eine Auswertung mit zwei statischen Wechselwirkungen, wie bei der Vorsulfidierung, führt nur zu sehr schlechten Ergebnissen (Tab. T.5.2.2.3.a.). Neben zwei verschiedenen Molybdän-Plätzen mit statischen Wechselwirkungen wird noch zusätzlich ein Anteil von Sondenatomen festgestellt, deren V_{zz} -Richtungen sich rasch ändern. Schließt man an diese Vakuumbehandlung eine mehrtägige Wasserstoffreduktion an, werden in den Spektren keine nennenswerten Veränderungen mehr beobachtet. Eine Nachsulfidierung unterbleibt im Gegensatz zur mehrtägigen H_2 -Behandlung unmittelbar im Anschluß an die Vorsulfidierung (Tab. T.5.2.2.2.a(b).) der oxidischen Vorstufe. Dies beweist, daß bei der Sulfidierung größere Mengen Schwefel abgeschieden werden müssen; dieser Schwefel kann mit Wasserstoff langsam eine sulfidische Phase

mit einheitlichen Molybdän-Plätzen bilden (Wechselwirkungsfrequenzen vergleichbar polykristallinem MoS_2), falls keine desulfurierbare Substanz wie Thiophen angeboten wird. Die Unterschiede der Frequenzanteile und -lagen zeigen, daß das dynamische Verhalten bei der katalytischen Reaktion nicht allein auf temperaturabhängige Effekte zurückgeführt werden kann.

Einen Beweis dafür liefert die Umsetzung mit dem Gemisch H_2/CO . Beide vorgestellten Auswertemethoden wurden angewandt; die Berücksichtigung eines Anteils mit schneller Relaxation ist möglich, liefert aber eher schlechtere Resultate. Die Spektrenauswertung zeigt für die ^{99}Tc -Sonden während dieser Behandlung eine einzige elektronische Umgebung mit Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenzen ω_1 zwischen 111(1) und 114(1) MRad/s mit zusätzlichen Linienverbreiterungen $\delta_1\omega_1$ zwischen 15(4) und 26(4) MRad/s (Tab. T.5.3.2.a(b)). Sowohl die gefundenen Frequenzen als auch die zusätzlichen Linienverbreiterungen sind mit denen einer mehrtägigen Wasserstoffreduktion an dem vorsulfidierten Katalysator (Tab. T.5.2.2.2.a(b)) weitgehend identisch. Der bei der Vorsulfidierung abgeschiedene Schwefel kann auch hier mit dem angebotenen Wasserstoff eine Nachsulfidierung durchführen. Der Effekt der "Nachsulfidierung" wird durch Zusatz von Kohlenmonoxid nicht meßbar beeinflusst. So wird ein großer Teil der Defektstellen abgesättigt, wodurch die hochfrequente Komponente verschwindet. Unterschiede der NQI-Parameter zu polykristallinem MoS_2 (Kap. 5.2.1.2) werden nur noch in der zusätzlichen Linienverbreiterung gefunden. In ihr drücken sich kleine Unterschiede in der Umgebung der Sondenatome aus. Oberhalb des Katalysators kommt es innerhalb der noch im Ofen befindlichen Zone zu einer vollständigen metallischen Verspiegelung des Quarzgefäßes. Wahrscheinlich bildet das CO Molybdän-Carbonyle, die in der oberen Zone des Reaktionsgefäßes wieder zerfallen. Ein Beitrag zum Spektrum kann nicht beobachtet werden. Diese Sondenatome befinden sich deutlich außerhalb der Detektorebene; dadurch sind ihre γ -Quanten einem Nachweis entzogen.

6.5.4. *Modell für die sulfidischen Formen des Molybdatkatalysators*

Die Güte der Resultate der einzelnen TDPAC-Messungen ist für die verschiedenen Annahmen, die bei den Auswertungen gemacht wurden, in der folgenden Tabelle aufgelistet (A = eine Mo-Umgebung MoS₂-artig (nur statische Wechselwirkung), B = zwei verschiedene Mo-Umgebungen, davon eine MoS₂-artig (nur statische Wechselwirkungen), C = eine Mo-Umgebung MoS₂-artig (nur statische Wechselwirkung) plus ein Anteil mit schneller Relaxation; "- -" = schlecht, "+ +" = gut):

	A	B	C
Vorsulfidierung	- -	- -	
1.: + 2 h H ₂ (623 K)	- -	- -	
2.: + Tage H ₂ (623 K)	+ +		+
3.a: + Tage Vakuum (773 K)	- -	+	+
3.b: 3.a + H ₂ (773 K)	- -	+	+
4.: + Thiophen (10%)	- -	++ bis 0	+ bis ++
5.a: + Thiophen (pur)	- -	+ bis -	+ bis ++
5.b: 5.a + Tage Vakuum (773 K)	- -	+	+ +
5.c: 5.b + 24 h Vakuum (300 K)	- -	+ +	
6.a: + H ₂ /CO (623 K)	+ +		+
6.b: 6.a + H ₂ (623 K)	+ +		+

Der vorsulfidierte Katalysator ist nicht mit einer einheitlichen Struktur von definiertem MoS₂ zu beschreiben; er enthält zwei Arten von Molybdänumgebungen, von denen keine die NQI-Daten des polykristallinen MoS₂ aufweist. Erst langzeitige Wasserstoffbehandlung führt die vorsulfidierte Form in MoS₂-ähnliches Material über.

Konversionsreaktionen des sulfidischen Katalysators mit Thiophen erzeugen neben einem Anteil von MoS₂-artigen Molybdänatomen (statischer Anteil) einen Teil von Sonden, die dynamisches Verhalten (schnelle Relaxation) zeigen. Dieser Anteil von Sondenatomen wird eindeutig nachweisbar nur bei den katalytischen Umsetzungen beobachtet. Wasserstoffbehandlung allein kann ihn nicht erzeugen. Auch der thermische Einfluß allein führt nicht zu derartigem Verhalten. Der Anteil mit dynamischem Verhalten kommt offensichtlich durch sich rasch ändernde Positionen von

Defektstellen zustande. Da Schwefelgegenwart zur Erzeugung dieses dynamischen Verhaltens erforderlich ist, wie die katalytische Reaktion mit H_2/CO zeigt, darf auf mobile Schwefelleerstellen geschlossen werden. Der aus der Vorsulfidierung stammende Schwefel kann hierfür nicht in Frage kommen, da derartige Anteile mit dynamischem Verhalten immer erst zeitverzögert erscheinen. Diese Leerstellen müssen somit von Schwefel be- und entvölkert werden, der aus dem Thiophen stammt. Sie werden in Abhängigkeit von der Thiophenkonzentration unterschiedlich schnell gebildet. Da zumindest der Desulfurierungsprozeß für dieses Verhalten verantwortlich sein muß, legt dies nahe, in diesem Anteil der Molybdänsonden mit schneller Relaxation einen Teil der katalytisch aktiven Zentren zu vermuten.

7.

Literaturverzeichnis

- ABA 82: J. Abart, E. Delgado, G. Ertl, H. Jeziorowski,
H. Knözinger, N. Thiele, X.Zh. Wang, E. Taglauer,
Appl. Catal. 2 (1982) 155
- ABR 53: A. Abragam, R.V. Pound, Phys. Rev. 92 (1953) 943
- ABR 70: Handbook of Mathematical Functions (M. Abramowitz,
I.A. Stegun, Eds.) National Bureau of Standards-
Applied Mathematics Series 55. Washington D.C. 1970
- AMB 74: C.H. Amberg, J. Less Comm. Met. 36 (1974) 339
- ARN 85: P. Arnoldy, J.A.M. van den Heijkant, G.D. de Bok,
A.J. Moulijn, J. Catal. 92 (1985) 35
- ASH 69: J.H. Ashley, P.C.H. Mitchell, J. Chem. Soc. A.
(1969) 2730
- AUL 83: M.A. Aulmann, G.J. Siri, M.N. Blanco, C.V. Caceres,
H.J. Thomas, Appl. Catal. 7 (1983) 139
- AVE 64: J. Avestone, E.W. Anacker, J.S. Johnson, Inorg.
Chem. 3 (1964) 735
- BAC 82: J. Bachelier, M.J. Tilliette, J.C. Duchet, D.
Cornet, J. Catal. 76 (1982) 300
- BAC 84: J. Bachelier, J.C. Duchet, D. Cornet, J. Phys.
Chem. 84 (1984) 1925
- BAD 49: E.M.M. Badger, R.M. Griffith, W.B.S. Newling,
Proc. Roy. Soc. London 197 (1949) 184
- BAL 68: W.G. Baldwin, G. Wiese, Arkiv Kemi 31 (1968) 419
- BAN 73: G.M. Bancroft, Coord. Chem. Rev. 11 (1973) 247

- BAU 85: R. Bauer, Quart. Rev. Biophys. 18 (1985) 1
- BAY 72: E. Bayer, W. Rüdorff, Z. Naturforsch. 27a (1972) 1336
- BEE 76: V.H.J. de Beer, G.C.A. Schuit, Preparation of Catalysts, B.Delmon, P.A. Jacobs Eds., Elsevier, Amsterdam 1976, S. 343
- BEH 62: J.H. Behrend, D. Budnick, Z. Phys. 168 (1962) 155
- BEL 72: E.K. Belyaev, V.F. Annopolski, Russ. J. Inorg. Chem. 17 (1972) 1078
- BEN 73: H.A. Benesi, J. Catal. 28 (1973) 176
- BER 83: A.C. Beri, T. Lee, T.P. Das, R.M. Sternheimer, Phys. Rev. B 28 (1983) 2335
- BHA 72: I.K. Bhatnagar, D.K. Chakrabarty, A.B. Biswas, Indian J. Chem. 10 (1972) 1025
- BLA 80: M.R. Blake, M. Eyre, R.B. Moyes, P.B. Wells, Proc. 7. Int. Congr. Catal., Tokyo 1980, K. Tanabe Eds., Elsevier 1980, S. 591
- BLA 83: A. Blackburn, P.A. Sermon, J. Chem. Technol. Biotechnol. 33A (1983) 120
- BLA 85: P. Blaha, K. Schwarz, P. Herzig, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 1192
- BOE 63: J.H. de Boer, J.M.H. Fortuin, B.C. Lippens, W.H. Meijs, J. Catal. 2 (1963) 1
- BRA 81: G. Brauer, Ed., Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie III, Enke Verlag, Stuttgart 1981, S. 1551
- BRU 78: J.P. Brunelle, Pure Appl. Chem. 50 (1978) 1211

- BRU 79: J.P. Brunelle in "Praparation of Catalysts II",
B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet Eds.,
Elsevier, Amsterdam 1979, S. 211
- BRO 78: F.R. Brown, R. Tischer, L. Makovsky, K.H. Rhee,
Vortrag vor Division of Petroleum Chemistry beim
"175th National Meeting of the American Chemical
Society", Anahein Kalifornien, den 12 bis 17
Marz 1978
- BUR 85: R. Burch, A. Collins, Appl. Catal. 18 (1985) 373
- BUR 852: R. Burch, A. Collins, Appl. Catal. 17 (1985) 273
- BUR 69: L.A. Bursill, Proc. Roy. Soc. A 331 (1969) 267
- BUT 82: T. Butz, A. Lerf, Rev. Chim. Miner. 19 (1982) 496
- BUT 83: T. Butz, A. Lerf, C. Vogdt, A.M.M. Eid, Hyperfine
Interactions 15/16 (1983) 915
- BUT 84: T. Butz, A. Lerf, S. Saibene, A. Hubler, Hyperfine
Interactions 20 (1984) 263
- BUT 86: T. Butz, A. Lerf, Angew. Chem., im Druck
- CAC 85: C.V. Caceres, J.L.G. Fierro, A. Lopez-Agudo, M.N.
Blanco, H.J. Thomas, J. Catal. 95 (1985) 501
- CAM 84: K.C. Campbell, M.L. Mirza, S.J. Thomson, G. Webb,
J. Chem. Soc. Faraday I 80 (1984) 1689
- CAN 81: E. Canosa Rodrigo, H. Jeziorowski, H. Knözinger,
X.Z. Whang, E. Taglauer, Bull. Soc. Chim. Belg.
90/12 (1981) 1339
- CAV 86: R.G. Cavell, J. Phys Chem. 90 (1986) 931
- CHA 81: C.H. Chang, S.S. Chan, J. Catal. 72 (1981) 139

- CHE 79: C.P. Cheng, G.L. Schrader, J. Catal. 60 (1979)
276
- CHI 81: F.Z. Chien, S.C. Moss, K.S. Liang, R.R. Chianelli,
J. Physique 42 (1981) C 4
- CHI 84: F.Z. Chien, S.C. Moss, K.S. Liang, R.R. Chianelli,
Phys. Rev. 29 (1984) 4606
- CHI 86: N.S. Chiu, S.H. Bauer, M.F.L. Johnson, J. Catal.
93 (1986) 32
- CHIA 84: R.R. Chianelli, Catal Rev. Sci. Eng. 26 (1984) 361
- CHR 73: H.R. Christen, Grundlagen der allgemeinen
anorganischen Chemie, Diesterweg, Frankfurt 1973,
S. A 689
- CIR 80: A.C. Cirillo, F.R. Dollish, W.K. Hall, J. Catal.
62 (1980) 379
- CLA 81: B.S. Clausen H. Topsøe, J. Villadsen, B. Lengeler,
J. Als-Nielsen, F. Christensen, J. Phys. Chem. 85
(1981) 3868
- COH 57: M.H. Cohen, F. Reif, Sol. State Phys. 5 (1957) 321
- COP 84: P. Coppens, L. Li, J. Chem. Phys. 81 (1984) 1993
- CRA 68: D.C. Craig, N.C. Stephenson, Acta Crystallogr.
Sect. B 24 (1968) 1250
- DAN 81: M.J. D'Aniello jr., J. Catal. 69 (1981) 9
- DAS 58: T.P. Das, E.L. Hahn, Sol. State Phys. Suppl.
1 (1958)
- DAT 85: A. Datta, R.G. Cavell, J. Phys. Chem. 89 (1985)
459

- DEB 66: S.K. Deb, J.A. Chopoorian, J. Appl. Phys. 37 (1966) 4818
- DEB 68: S.K. Deb, Proc. Roy. Soc. London, A 304 (1968) 211
- DEE 79: M. Deeba, W.K. Hall, J. Catal. 60 (1979) 417
- DEL 85: F. Delannay, Appl. Catal. 16 (1985) 135
- DES 64: P. Desikan, C.H. Amberg, Can. J. Chem. 42 (1964) 843
- DIE 67: W.A. Dietz, J. Gas Chromatography 5 (1967) 68
- DIE 77: E. Dieman, Z. Anorg. Allg. Chem. 432 (1977) 127
- DUF 81: P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot, J.P. Bonelle, J. Phys. Chem. 85 (1981) 2344
- DUF 86: A. Dufter, Zulassungsarbeit, Technische Universität München, 1986
- ELL 83: D.E. Ellis, D. Guenzburger, H.B. Jansen, Phys. Rev. B 28 (1983) 3697
- ERD 76: G. Erdtmann, Neutron Activation Tables, Verlag Chemie, Weinheim 1976
- EVA 75: H.T. Evans, B.M. Gatehouse, P. Leverett, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 10 (1983) 629
- FAI 72: R. Fairchild, P.E. Haustein, R. McPherson, H.W. Taylor, Nucl. Data Tables 10 (1972) 321
- FRÄ 84: J.P. Franck, E. Freud, E. Quéméré, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 10 (1984) 629
- FRA 76: T. Fransen, P.C. van Berge, P. Mars, Preparation of Catalysts, B. Delmon Ed. Elsevier, Amsterdam 1976, S. 405

- FRA 64: H.H. Frauenfelder, R.M. Steffen, Perturbed Angular Correlations, E. Karlsson, E. Matthias, K. Siegbahn Eds., 1 North Holland, Amsterdam 1964
- FRA 65: H.H. Frauenfelder, R.M. Steffen, Alpha-Beta-Gamma-Ray Spectroscopy, K. Siegbahn Ed., 2, North-Holland, Amsterdam 1964, S. 997
- FRE 59: M.L. Freedman, J.A.C.S. 81 (1959) 3834
- FRI 49: R. Fricke, H. Kefer, Z. Naturforsch. 4A (1949) 76
- GEN 83: P. Geneste, J.L. Olive, S. Biyoko, J. Catal. 83 (1983) 245
- GLA 73: R.W. Glass, R.A. Ross, J. Phys. Chem. 77 (1973) 2576
- GIL 81: F.J. Gil, S. Mendioroz, A. Lopez Agudo, Bull. Soc. Chim. Belg. 90 (1981) 1331
- GIL 82: F.J. Gil-Llambias, A.M. Escudey-Castro, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1982) 478
- GIL 83: F.J. Gil-Llambias, S. Mendioroz, F. Ania, A. Lopez Agudo, Appl. Catal. 8 (1983) 335
- GIL 84: F.J. Gil-Llambias, A.M. Escudey-Castro, A. Lopez-Agudo, J.L. Garcia-Fierro, J. Catal. 90 (1984) 322
- GIO 74: N. Giordano, J.C.J. Bart, A. Castellan, A. Vaghi, J. Less Comm. Met. 36 (1974) 367
- GIO 75: N. Giordano, J.C.J. Bart, A. Vaghi, A. Castellan, G. Martinotti, J. Catal. 36 (1975) 81
- GON 84: O.I. Goncherova, A.A. Davydov, T.M. Yureva, Kinet. and Katal. 25 (1984) 124
- GON 85: M.G. Gonzalez, G.J. Siri, Appl. Catal. 14 (1985) 23

- GRA 80: P. Grange, Catal. Rev. Sci. 21 (1980) 135
- GRI 70: W.P. Griffith, J. Chem. Soc. A. (1970) 286
- HAE 67: M. Haeringer, J.P. Schwing, Bull. Soc. Chim. Fr. (1967) 708
- HAL 82: W.K. Hall, "Proc. 4th Int. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum", H.F. Barry, P.C.H. Mitchell, Eds., Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, Michigan 1982, S. 224
- HALL 82: H. Hallie, J. Gas Oil, 20. Dez. (1982) 69
- HAN 81: Z.M. Hanafi, M.A. Khilla, M.H. Askar, Thermochim. Act. 45 (1981) 221
- HAR 79: G. Harbottle, A.G. Maddock (Hrsg) Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems, North-Holland, Amsterdam 1979
- HIE 81: R. Hierl, H. Knözinger, H.P. Urbach, J. Catal. 69 (1981) 475
- HOO 84: R.C. Hoodless, R.B. Moyes, P.B. Wells, Bull. Soc. Chim. Belg. 93 (1984) 673
- HOU 83: M. Houlla, C.L. Kibby, L. Petrakis, D.M. Hercules, J. Catal. 83 (1983) 50
- HUA 73: C-P. Huang, W. Stumm, J. Coll. Interf. Sci. 43 (1973) 409
- HUN 83: D.R. Huntley, T.G. Parham, R.P. Merrill, M.J. Sienko, Inorg. Chem. 22 (1983) 4144
- HYU 72: Il-Hyun Park, Bull. Soc. Chem. Jpn. 45 (1972) 2739
- HYU 722: Il-Hyun Park, Bull. Soc. Chem. Jpn. 45 (1972) 2745

- IAN 78: A. Iannibello, P.C.H. Mitchell, Paper E₂, 2nd Int. Symp. Scientific Bases for the Preparation of Heterogenous Catalysts, Louvain-La-Neuve, 4.-7. Sept 1978
- IAN 79: A. Iannibello, P.C.H. Mitchell, in "Preparation of Catalysts III", B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet Eds., Elsevier, Amsterdam 1979, S. 469
- JAG 78: M.S. Jagadeesh, V.D. Das, J. Noncryst-Sol. 28 (1978) 327
- JAG 82: K. Jagannathan, P. Ganguly, C.N.R. Rao, J. Catal. 75 (1982) 262
- JEZ 79: H. Jeziorowski, H. Knözinger, Phys. Chem. 83 (1979) 1166
- JEZ 80: H. Jeziorowski, H. Knözinger, Appl. Surf. Sci. 5 (1980) 335
- JEZ 83: H. Jeziorowski, H. Knözinger, E. Taglauer, C. Vogdt, J. Catal. 80 (1983) 286
- JEZ 86: H. Jeziorowski, H. Knözinger, unveröffentlichte Resultate, 1986
- JOF 84: J. Joffre, D.A. Lerner, P. Geneste, Bull Soc. Chim. Belg. 93 (1984) 831
- JOF 86: J. Joffre, P. Geneste, D.A. Lerner, J. Catal. 97 (1986) 543
- JOH 86: M.F.L. Johnson, A.P. Voss, S.H. Bauer, N.S. Chiu, J. Catal. 98 (1986) 51
- JOY 80: R.W. Joyner, Characterization of Catalysts, G.M. Thomas, R.M. Lambert Eds., Wiley and Sons, Chicester 1980, S. 237

- KAR 78: H.G. Karge, J. Rasko, J. Coll. Interf. Sci. 64
(1978) 522
- KAR 64: E. Karlsson, E. Matthias, K. Siegbahn (Hrsg.),
Perturbed Angular Correlations, North-Holland,
Amsterdam 1964
- KAN 83: M. Kantschewa, E.V. Albano, G. Ertl, H. Knozinger,
Appl. Catal. 8 (1983) 71
- KAN 84: M. Kantschewa, F. Delannay, H. Jeziorowski, S. Eder,
G. Ertl, H. Knozinger, J. Catal. 87 (1984) 482
- KAS 83: S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonelle, E. Payen,
H. Toulhoat, Y. Jacquin, Appl. Catal. 7 (1983) 91
- KAS 84: S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P.
Bonelle, Appl. Catal. 13 (184) 127
- KAS 86: S. Kasztelan, E. Payen, J.P. Bonelle, H. Toulhoat,
Polyhedron 5 (1986) 157
- KEP 73: D.L. Kepert, Comprehensive Inorg. Chem. 4 (1973) 637
- KIL 59: L. Kilborg, Acta. Chem. Scand. 13 (1959) 954
- KNO 78: H. Knozinger, P. Ratnasamy, Catal. Rev. Sci. Eng.
17 (1978) 31
- KNO 782: H. Knozinger, H. Jeziorowski, J. Phys. Chem. 82/18
(1978) 2002
- KNO 79: H. Knozinger, H. Jeziorowski, J. Phys. Chem. 83/9
(1979) 1166
- KNO 80: H. Knozinger, H. Jeziorowski, Proc. 7. Int. Congr.
Catal., Tokyo 1980, Kondensha 1981, Elsevier 1981,
Teil A. S. 604

- KNO 81: H. Knözinger, private Mitteilung, 1981
- KNO 85: H. Knözinger, in "Catalysis by Acids and Bases",
B. Imelik et al., Eds., Elsevier, Amsterdam 1985,
S. 111
- KNO 852: H. Knözinger, G. Lederma, unveröffentliche Resultate
- KOL 66: S. Kolboe, C.H. Amberg., Can. J. Chem. 44 (1966) 2623
- KOM 85: M. Komiyama, Catal. Rev. Sci. Eng. 27/2 (1985) 341
- KOR 82: C. Kordulis, S. Voliotis, A. Lycourghiotis, J. Less
Common Met. 4 (1982) 187
- KRE 72: B. Krebs, Acta Cryst. B 28 (1972) 2222
- KRE 82: B. Krebs, I. Paulat-Boschen, Acta Cryst. B 38 (1982)
1710
- LAG 84: P. Lagarde, H. Dexpert, Adv. in Phys. 33 (1984) 567
- LAI 78: J. Laine, K.C. Pratt, 6. Symposio Iberoamericano
de Catálisis, Rio de Janeiro, Brasilien 1978
- LAV 86: J.C. Lavalley, A.B.M. Saad, C.F. Tripp, B.A. Morrow,
J. Phys. Chem. 90 (1986) 981
- LEE 85: S.Y. Lee, F. Aris, Catal. Rev. Sci. Eng. 27(2) (1985)
207
- LER 83: A. Lerf, C. Vogdt, T. Butz, A.M.M. Eid, Hyperfine
Interactions 15/16 (1983) 921
- LEY 85: J. Leyrer, B. Vielhaber, M.I. Zaki, Zhuang Shuxian,
H. Weitkamp, H. Knözinger, Mat. Chem. and Phys. 13
(1985) 301
- LEY 852: J. Leyrer, M.I. Zaki, H. Knözinger, J. Phys. Chem.,
in Druck

- LI 84: C.P. Li, D.M. Hercules, J. Phys. Chem. 88 (1984) 456
- LIA 80: K.S.Liang, J.P. deNeufville, A.J. Jacobson, R.R. Chianelli, F. Betts, J. Non-Cryst. Sol. 35/36 (1980) 1249
- LIA 802: K.S.Liang, S.P. Cramer, D.C. Johnston, C.H. Chang, A.J. Jacobson, J.P. deNeufville, R.R. Chianelli, J. Non-Cryst. Sol. 42 (1980) 345
- LIN 50: I. Linqvist, Acta Cryst. 3 (1950) 159
- LIP 69: J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, J. Catal. 15 (1969) 174
- LIP 692: J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, J. Catal. 15 (1969) 179
- LIT 83: A.O. Litanski, P.Ya. Gokhberg, A.B. Khardin, V.M. Lazauskas, Kinet. and Katal. 24/1 (1983) 230
- LOJ 71: M. LoJacono, M. Schiavello, A. Cimino, J. Phys. Chem. 75 (1971) 1044
- LUK 69: E.A.C. Lucken, Nuclear Quadrupole Coupling Constants, Academic Press, London 1969
- LUK 62: H.R. Lukens, R.G. Meisenheimer, J.N. Wilson, J. Phys. Chem. 66 (1962) 469
- MAK 84: L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown, R.M. Tischer, S.S. Pollack, J. Catal. 89 (1984) 334
- MAR 77: N.P. Martinez, P.C.H. Mitchell, P. Chiplunker, J. Less Comm. Met. 54 (1977) 333
- MAR 86: K. Marcinkowska, L. Rodrigo, S. Kaliaguine, P.C. Roberge, J. Catal. 97 (1986) 75

- MAS 73: F.E. Massoth, J. Catal. 30 (1973) 204
- MAS 75: F.E. Massoth, J. Catal. 36 (1975) 164
- MAS 77: F.E. Massoth, C.L. Kibby, J. Catal. 47 (1977) 300
- MAS 772: F.E. Massoth, C.L. Kibby, J. Catal. 47 (1977) 316
- MAS 773: F.E. Massoth, J. Less Comm. Met. 54 (1977) 343
- MAS 78: F.E. Massoth, Adv. Catal. 27 (1978) 20
- MAS 84: F.E. Massoth, G. Muralidhar, J. Shabtai, J. Catal.
85 (1984) 53
- MCM 86: M. McMillan, J.S. Brinen, G.L. Haller, J. Catal.
97 (1986) 243
- MED 78: J. Medema, C. van Stam, V.H.J. de Beer, A.J.E.
Konings, D.C. Konigsberger, J. Catal. 53 (1978) 386
- MEY 79: C. Meyer, J. Bastick, Bull Soc. Chim. Fr. (1979)
I-463
- MIL 79: W.S. Millman, M. Crespin, A.C. Cirillo jr., S. Abdo,
W.K. Hall, J. Catal. 60 (1979) 404
- MIL 86: W.S. Millman, K.I. Segawa, D. Smrz, W.K. Hall.
Polyhedron 5 (1986) 169
- MIK 83: Y. Miki, S. Yamadaya, M. Oba, Y. Sugimoto, J. Catal.
83 (1983) 371
- MRO 83: W.D. Mross, Catal. Rev. Sci. Eng. 25(4) (1983) 591
- Mül 67: H. Müller, Angew. Chem. 79 (1967) 128
- MUR 84: G. Muralidhar, F.E. Massoth, J. Shabtai, J. Catal.
85 (1984) 44

NAG 85: S. Nagel, J. Phys. Chem. Sol. 46 (1985) 743

NAG 852: S. Nagel, J. Phys. C 18 (1985) 3673

NAG 80: N.K. Nag, D. Fraenkel, J.A. Moulijn, B.C. Gates,
J. Catal. 66 (1980) 162

NAG 83: M. Nagai, T. Kabe, J. Catal. 81 (1983) 440

OKA 80: Y. Okamoto, T. Imanaka, S. Teranishi, J. Catal. 65
(1980) 448

OKA 802: Y. Okamoto, H. Tomoika, Y. Kato, T. Imanaka,
S. Teranishi, J. Phys. Chem. 84 (1980) 1833

OWE 62: P.J. Owens, C.H. Amberg, Can. J. Chem. 40 (1962) 941

OWE 622: P.J. Owens, C.H. Amberg, Can. J. Chem. 40 (1962) 947

PAR 76: G.D. Parfitt, Pure Appl. Chem. 48 (1976) 415

PAR 62: G.A. Parks, P.L. de Bruyn, J. Phys. Chem. 66 (1962)
967

PAR 65: G.A. Parks, Chem. Rev. 65 (1965) 177

PAR 84: I. van Parys, G.F. Fromment, B. Delmon, Bull. Soc. Chim.
Belg. 93 (1984) 823

PAT 2 : U.S. Patent 2, 608, 534

PAT 3 : U.S. Patent 3, 287, 280

PER 65: J.B. Peri, J. Phys. Chem. 69 (1965) 211

PET 80: R.F. Pettifer, Characterization of Catalysts, G.M.
Thomas, R.M. Lambert Eds., Wiley and Sons, Chichester
1980, S. 264

POL 79: S.S. Pollack, L.E. Makovsky, F.R. Brown, J. Catal.

59 (1979) 452

RAT 73: P. Ratnasamy, L. Rodrique, A.J. Leonard, J. Phys.
Chem. 77 (1973) 3242

RIN 79: H.H. Rinneberg, Atomic Energy Review 17/2 (1979) 477

RIP 77: W. Ripperger, W. Saum, J. Less Comm. Met. 54
(1977) 353

RÖD 76: W. Rödel, G. Wölm, Grundlagen der Gaschromatographie,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin 1976,
S. 115

ROG 75: J.D. Rogers, A. Vasquez, Nucl. Instr. and Meth.
130 (1975) 539

ROT 59: M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis, J.K. Wooten,
The 3j and 6j-Symbols, Technology Press, M.I.T.,
Cambridge 1959

RYM 61: G.T. Rymer, J.M. Bridges, J.R. Tomlinson, J. Phys.
Chem. 65 (1961) 2152

SAM 81: C. Sampson, J.M. Thomas, S. Vasudevan, C.J. Wright,
Bull. Soc. Chim. Belg. 90 (1981) 1215

SAS 59: Y. Sasaki, I. Lindqvist, L.G. Sillén, J. Inorg.
Nucl. Chem. 9 (1959) 93

SAS 64: Y. Sasaki, L.G. Sillén, Acta Chem. Scand. 18
(1964) 1014

SAS 68: Y. Sasaki, L.G. Sillén, Ark. Kemi 29 (1968) 253

SAS 69: P.V. Sastry, J. Phys. Soc., Jpn. 26 (1969) 73

SAU 81: O. Saur, T. Chevreau, J. Lamotte, J. Travert, J.C.
Lavalley, J. Chem. Soc. Faraday I 77 (1981) 427

- SCA 85: D.A. Scarpiello, A.A. Montagna, J. Freel, J. Catal. 96 (1985) 276
- SCH 60: G. Schay, Grundlagen der Gaschromatographie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1960
- SCH 64: H. Schäfer, G. Schäfer, A. Weiss, Z. Naturforsch. 198 (1964) 76
- SCH 73: G.C.A. Schuit, B.C. Gates, AIChE J. 19/3 (1973) 417
- SCH 81: D. Schwarzenbach, Chimia 35 (1981) 100
- SCH 83: G.L. Schrader, C.P. Cheng., J. Phys. Chem. 87 (1983) 3675
- SCH 832: G.L. Schrader, C.P. Cheng, J. Catal. 80 (1983) 369
- SCH 84: G.L. Schrader, C.P. Cheng, J. Catal. 85 (1984) 488
- SEA 67: G.T. Seaborg, Table of Isotopes, Wiley and Sons, New York 1967
- SEN 85: K.D. Sen, J. Phys. C 18 (1985) 3153
- SES 73: K.S. Seshadri, L. Petrakis, J. Catal. 30 (1973) 195
- SHE 73: Shell Internationale Research, Maatschappij; Dutch Patent 7315573 (1973)
- SHI 67: E. Shimao, Bull. Soc. Chem. Jpn. 40 (1967) 1609
- SIE 83: K. Sieber, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, Inorg. Chem. 22 (1983) 2667
- SIN 82: K. Singh, H.S. Sahota, J. Phys. Soc. Jpn 51 (1982) 3766
- SOL 83: S. Soled, J. Catal. 81 (1983) 252
- SON 73: J. Sonnemans, F. Mars, J. Catal. 31 (1973) 209

- SOT 73: N. Sotani, H.S. Hasegawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46 (1973) 25
- SOT 75: N. Sotani, H.S. Hasegawa, Chem. Lett. (1975) 1309
- STE 63: R.M. Sternheimer, Phys. Rev. 130 (1963) 1423
- STE 72: R.F. Stewart, J. Chem. Phys. 57 (1972) 1664
- STE 75: R.M. Steffen, K. Alder, The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy, W.D. Hamilton Ed. North-Holland, Amsterdam, 12 (1975) 505, 13 (1975) 583
- STE 75: G.C. Stevens, T. Edmonds, J. Catal. 37 (1975) 544
- STE 80: E.D. Stevens, M.L. DeLucia, P. Coppens, Inorg. Chem. 19 (1980) 813
- STE 84: J.M. Stencel, L.E. Makovsky, T.A. Sarkus, J. de Vries, R. Thomas, J.A. Moulijn, J. Catal. 90 (1984) 314
- STE 85: J.M. Stencel, L.E. Makovsky, J.R. Diehl, T.A. Sarkus, J. Catal. 95 (1985) 414
- STO 74: W.J.H. Stork, J.G.F. Coolegem, G.T. Pott, J. Catal. 32 (1974) 497
- THA 85: D.S. Thakur, M.G. Thomas, Appl. Catal. 15 (1985) 197
- THO 81: R. Thomas, V.H.J. de Beer, J.A. Moulijn, Bull. Soc. Chim. Belg. 90 (1981) 1249
- TOP 80: H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, Proc. 7. Int. Congr. Catal. Tokyo 1980, Kondensha 1981, Elsevier 1981,
- TOP 81: H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, Bull. Soc. Chim. Belg. 90 (1981) 1199

- TOP 84: H. Topsøe, B.S. Clausen, Catal. Rev. Sci. Eng.
26/3.,4. (1984) 395
- TOW 49: C.H. Townes, B.P. Dailey, J. Chem. Phys. 17
(1949) 782
- TSI 81: G. Tsigdinos, H.Y. Chen, B.H. Streusand, Ind. Eng.
Chem. Prod. Res. Div. 20 (1981) 619
- TUB 74: M.R. Tubbs, Physica Status Solidi A 21 (1974) 253
- TYT 69: K.H. Tytko, O. Glemser, Chimica 23 (1969) 493
- TYT 71: K.H. Tytko, O. Glemser, Z. Naturforsch. 26 b (1971)
659
- TYT 76: K.H. Tytko, O. Glemser, Adv. Inorg. Chem. Radiochem.
19 (1976) 239
- TYT 83: K.H. Tytko, G. Baethe, E.R. Hirschfeld, K. Mehmke,
D. Stellhorn, Z. anorg. allg. Chem. 503 (1983) 43
- VAS 86: P.T. Vasudevan, S.W. Weller, J. Catal. 99 (1986) 235
- VEE 86: J.A.R. van Veen, P.A.J.M. Hendriks, Polyhedron 5
(1986) 75
- VEG 74: S. Vega, J. Chem. Phys. 60 (1974) 3884
- VAL 85: J. Valyon, W.K. Hall, J. Catal. 92 (1985) 155
- VOG 82: C. Vogdt, Diplomarbeit, Universität München 1982
- VOG 84: C. Vogdt, T. Butz, A. Lerf, H. Knozinger, Proc.
8. Int. Congr. Catal., Berlin, 1984, Vol. III-124
- VOG 86: C. Vogdt, T. Butz, A. Lerf, H. Knozinger, Polyhedron
5 (1986) 95

- VOL 75: R.R. Vold, R.L. Vold, J. Magn. Res. 19 (1975) 365
- VOO 70: R.J.H. Voorhoeve, H.M.B. Wolters, Z. Anorg. Chem.
376 (1970) 165
- VOR 86: L. Vordonis, P.G. Koutsoukos, A. Lycourghiotis,
J. Catal. 98 (1986) 296
- VRI 83: M.L. Vrinat, Appl. Catal. 6 (1983) 137
- WAN 80: L.Wang, W.K. Hall, J. Catal. 66 (1980) 251
- WAN 82: L.Wang, W.K. Hall, J. Catal. 77 (1982) 232
- WAN 83: L.Wang, W.K. Hall, J. Catal. 83 (1983) 242
- WIL 64: J.C. Wildervanck, F. Jellinek, Z. Anorg. Allg. Chem.
B 328 (1964) 309
- WIV 81: C. Wivel, S. Candia, B.S. Clausen, S. Mørup,
H. Topsøe, J. Catal. 68 (1981) 453
- WIV 84: C. Wivel, B.S. Clausen, S. Candia, S. Mørup,
H. Topsøe, J. Catal. 87 (1984) 497
- WOL 83: A. Wollrab, Gaschromatographie, Diesterweg, Frankfurt
am Main 1983, S. 91
- WRI 80: C.J. Wright, C. Sampson, D. Fraser, R.B. Moyes, P.B.
Wells, J. Chem. Soc. Faraday I 76 (1980) 1585
- YAO 81: H.C. Yao, J. Catal. 70 (1981) 440
- YAT 63: M.J.L. Yates, Perturbed Angular Correlations, E. Karlsson,
E. Matthias, K. Siegbahn Eds., North Holland,
Amsterdam 1963, S. 459
- YER 84: V.I. Yerofeyev, I.V. Kaletchits, J. Catal. 86 (1984)
55

YOP 64: J.A. Yopps, D. Fuerstenau, J. Coll. Sci. 19 (1964) 61

ZDR 82: M. Zdrasil, Appl. Catal. 4 (1982) 107

ZIN 80: D.S. Zingg, L.E. Makovsky, R.E. Tischer, F.R. Brown,
D.M. Hercules, J. Phys. Chem. 84 (1980) 2898

8. Danksagung:

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. H. Knözinger für die Themenstellung, Anregungen, Unterstützungen, die stete Diskussionsbereitschaft und besonderen Anstrengungen "auf der Zielgeraden" bei der Korrektur dieser Arbeit recht herzlich danken! Mein Dank gilt Herrn Dr. habil. T. Butz und Herrn Dr. A. Lerf, die mir bei sich diese Arbeit ermöglichten, sie mit großem Einsatz begleiteten und mir während dieser Zeit mehr Wissenswertes vermitteln konnten, als sich hier allein in Fakten belegen ließ. Herrn Professor Dr. K. Andres und Herrn Professor Dr. G.M. Kalvius möchte ich für die Gastfreundschaft an ihren Instituten herzlich danken.

Vielen netten Kolleginnen und Kollegen am Physik-Department der TU und am Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, besonders Herrn Dipl. Phys. S. Saibene, sei für ihre Zusammenarbeit gedankt.

Zuletzt, aber nicht an letzter Stelle, richtet sich mein Dank an meine Familie, die oft zugunsten dieser Arbeit auf zu viele Stunden Familienleben verzichten mußte, um mir den Weg zum Abschluß zu ermöglichen.

9.

Anhang

Mathematische Formeln, die bei der Auswertung verwendet wurden /ROG 75/

In realen Materialien variiert der EFG von Sondenatom zu Sondenatom geringfügig (z.B. nichtideales Gitter, Fehlordinungen). Dies bedingt einen Verlust der Kohärenz der Kernpräzession und eine damit verbundene Abnahme der Amplitude als Funktion der Zeit. Diese Verteilung für die Quadrupolfrequenzen wird mit einer Gauß- bzw. Lorentzverteilung beschrieben.

Gauß:

$$F(\omega - \omega') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega')^2}{2\sigma^2}\right) \quad (A1)$$

Lorentz:

$$F(\omega - \omega') = \frac{2}{\pi\sigma} \frac{1}{1 + (\omega - \omega')^2 / \sigma^2} \quad (A2)$$

Dadurch werden die zugehörigen Störfunktionen $G_2(t)$ modifiziert /ROG 75/ Sie lauten nun ohne Zeitauflösung:

Gauß:

$$G_2(t) = \sum_{n=0}^{n_{\text{max}}} a_n \exp(-(n\sigma t)^2 / 2) \cos n\omega t \quad (A3)$$

Lorentz:

$$G_2(t) = \sum_{n=0}^{n_{\text{max}}} a_n \exp(-(n\sigma t)) \cos n\omega t \quad (A4)$$

Für den speziellen Fall der Frequenzverteilung um $\omega=0$ ergibt sich folgende Funktion:

Gauß:

$$G_2(t) = \sum_{n=0}^{n_{\text{max}}} a_n \exp(-(\Gamma_n^2 t^2) / 2) \quad (A5)$$

$$\Gamma_n = n\Gamma \quad (\text{HWHM})$$

Lorentz:

$$G_2(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \exp(-t\Gamma_n) \quad (A6)$$

$$\Gamma_n = n\Gamma \text{ (HWHM)}$$

Die experimentelle Zählrate ist eine Funktion der Zeit und muß deshalb mit einer Zeitauflösfunktion, hier einer Gaußverteilung, gefaltet werden. Die Störfunktion erhält dadurch folgende Form:

$$G_2(t) = \frac{\int_0^{\infty} R(t-t') e^{-\lambda t'} G_2(t') dt'}{\int_0^{\infty} R(t-t') e^{-\lambda t'} dt'} \quad (A7)$$

$$\lambda = 1/\tau_n$$

Nach der Gl. 7.4.2. von Abramowitz und Stegun und der Def. 7.1.3. /ABR 70/ für die komplette Funktion $w(z)$ ergibt sich das Resultat:

$$G_2(t) = \frac{\sum_n a_n R_n \operatorname{Re}(w(z_n))}{\exp(z_0^2) \operatorname{erfc}(z_0)} \quad (A8)$$

wobei Gauß:

$$z_0 = 1/2 \sqrt{2} (\tau_r \lambda - t/\tau_r)$$

$$z_n = R_n (1/2 \sqrt{2} \omega_n \tau_r + i z_0)$$

$$R_n = (1 + \omega_n^2 \delta^2 \tau_r^2)^{-1/2}$$

$\tau_r \cong$ HWHM der Zeitauflösfunktion
und Lorentz:

$$z_0 = 1/2 \sqrt{2} (\tau_r \lambda - t/\tau_r)$$

$$z_n = 1/2 \sqrt{2} \omega_n \tau_r + i (z_0 + 1/2 \sqrt{2} \omega_n \delta \tau_r)$$

$$R_n = 1$$

$\tau_r =$ HWHM der Zeitauflösfunktion

sind. Der spezielle Fall der Frequenzverteilung um $\omega=0$ liefert folgende Störfunktion:

$$G_2(t) = \frac{\sum_n a_n R_n \exp(z_n^2) \operatorname{erfc}(z_n)}{\exp(z_0^2) \operatorname{erfc}(z_0)} \quad (A9)$$

mit Gauß:

$$z_0 = 1/2 \sqrt{2} \tau_r (\lambda - t/\tau_r^2)$$

$$z_n = R_n z_0$$

$$R_n = (1 + \Gamma_n^2 \tau_r^2)^{-1/2}$$

$$\Gamma_n = n\Gamma$$

und Lorentz:

$$z_0 = 1/2\sqrt{2\tau_r}(\lambda - t/\tau_r^2)$$

$$z_n = z_0 + 1/2\sqrt{2\Gamma_n \tau_r}$$

$$R_n = 1$$

$$\Gamma_n = n\Gamma$$

Für lange Beobachtungszeiten ($t \gg \tau_r$) verwendet man zweckmäßigerweise die asymptotische Näherung von (A7),

$$G_2(t) = \sum_n a_n R_n \exp(A_{1n}) \cos(A_{2n}) \quad (A10)$$

mit Gauß:

$$A_{1n} = (f/(1+f))\lambda(t - 1/2(\lambda\tau_r^2)) - (1/(2(1+f)))\omega_n^2 \times (\tau_r^2 + \delta^2 t^2)$$

$$A_{2n} = (1/(1+f))\omega_n(t - \lambda\tau_r^2)$$

$$R_n = (1+f)^{-1/2}$$

$$f = \omega_n^2 \delta^2 \tau_r^2$$

und Lorentz:

$$A_{1n} = \omega_n \tau_r^2 \lambda \delta + 1/2(\omega_n^2 \tau_r^2 \delta^2) - 1/2(\omega_n^2 \tau_r^2) - \omega_n \delta t$$

$$A_{2n} = \omega_n t - \omega_n \tau_r^2 \lambda - \omega_n^2 \tau_r^2 \delta$$

$$R_n = 1$$

Der spezielle Fall der Frequenzverteilung um $\omega=0$ liefert:

$$G_2(t) = \sum_n a_n R_n \exp(A_n) \quad (A11)$$

mit Gauß:

$$R_n = (1+f)^{-1/2}$$

$$f = \Gamma_n^2 \tau_r^2$$

$$A_n = (f/(1+f))\lambda(t - 1/2\lambda\tau_r^2) - \Gamma_n^2 t^2 / (2(1+f))$$

$$\Gamma_n = n\Gamma$$

und Lorentz:

$$R_n = 1$$

$$A_n = 1/2\tau_r^2 \Gamma_n^2 + \lambda\tau_r^2 \Gamma_n - t\Gamma_n$$

$$\Gamma_n = n\Gamma$$

Lebenslauf

Name: Claus Vogdt

geboren: 09.04.1954

in: Schwindegg, Landkreis Mühldorf/Bayern

Familienstand: Verheiratet seit 1981, zwei Kinder

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schule: September 1960 bis Juli 1965
Volksschule in Mühldorf am Inn

September 1965 bis Juni 1974
Ruperti Gymnasium in Mühldorf am Inn

Wehrdienst: Juli 1974 bis September 1976 in
Landshut an der Isar

Studium: November 1976 bis September 1982
an der Ludwig Maximilians Universität
München

Diplom: 30. September 1982

Promotionsarbeit: Oktober 1982 bis August 1986 als
wissenschaftlicher Mitarbeiter des
Walther Meißner Instituts für Tieftem-
peraturforschung am Physik Department
Teilinstitut E 15 der Technischen
Universität München

seither: Mitarbeiter der Messer Griesheim GmbH
in Düsseldorf

